

D. Holde
—
**Kohlenwasserstofföle
und Fette**

Siebente Auflage
herausgegeben mit
W. Bleyberg

Kohlenwasserstofföle und Fette

sowie die ihnen chemisch und technisch
nahestehenden Stoffe

Siebente, völlig neu bearbeitete Auflage

Unter Mitwirkung von
Dr. G. Meyerheim - Berlin

sowie Prof. Dr. W. Bachmann-Seelze, Dr. J. Davidsohn-Berlin, Prof. Dr. F. Frank-Berlin, Dipl.-Ing. F. Fritz-Eltville, Dr. J. Herzenberg-Berlin, Dr. L. Jablonski-Berlin, Dr. H. Kantorowicz-Berlin, Prof. Dr. H. P. Kaufmann-Münster, Dr. E. L. Lederer-Hamburg, Prof. Dr. P. Levy-Aachen, Dr. I. Lifschütz-Hamburg, Dr. H. Lindemann-Hamburg, Prof. Dr. H. Mallison-Berlin, Dr. W. Manasse-Berlin, Dr. M. Naphtali-Berlin, Dr. B. Rewald-Hamburg, Dr. K. H. Schünemann-Hamburg, Dipl.-Ing. C. Walther-Berlin, G. Weiss-Berlin, Dr. F. Wittka-Bombay,
Dr. H. Wolff-Berlin

in Gemeinschaft mit **Dr.-Ing. W. Bleyberg**

bearbeitet und herausgegeben von

Professor Dr. D. Holde

Mit 209 Abbildungen im Text



Berlin
Verlag von Julius Springer
1933

Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright 1933 by Julius Springer in Berlin.

Printed in Germany.

Vorwort.

Seit dem Erscheinen der letzten Auflage (1924) dieses, im Mai vorigen Jahres vergriffenen Buches ist das Erfahrungs- und Erkenntnismaterial auf den hier behandelten Gebieten so stark angewachsen, daß unter der notwendig gewordenen Beibehaltung des Grundprogramms des Buches eine nicht unwesentliche Vermehrung des Umfangs leider nicht zu vermeiden war. Innerhin wurde diese Vermehrung durch Streichungen veralteter Angaben, Verweisungen auf die 6. Auflage, Opferung des Namensregisters, kleineren Druck usw. auf ein erträgliches, durch die erhebliche Inhaltsbereicherung hoffentlich ausgewogenes Maß beschränkt.

Insbesondere wurden die allgemeine Chemie und technische Analyse des Erdöls, des Braunkohlenteers, der Fette, ihrer Nebenbestandteile (Vitamine, Sterine, Phosphatide), der Seifen und anderer Fettverarbeitungsprodukte, die Bewertung der flüssigen Kraftstoffe, der Isolier- und L. atoöle, des Vaselins, Paraffins, Ceresins, der Bleicherden, die physikalisch-chemischen Prüfungen usw. neu bearbeitet. Hierbei wurden auch wichtige technologische Neuerungen und Normen in knapper Form berücksichtigt.

Hatte schon die vorige Auflage infolge stark vermehrten Inhalts die Hinzuziehung einer Reihe von Spezialfachleuten erfordert, so war dies nach einer Entwicklung von weiteren 9 Jahren nunmehr in erhöhtem Maße geboten, ohne daß die einheitliche Tendenz des Buches zu sehr gestört wurde. Zudem war auch infolge ernstlicher längerer Erkrankung des bisherigen Herausgebers seit Mai 1931 seine stärkere Entlastung von den ebenfalls sehr vermehrten herausgeberischen Arbeiten erforderlich, deren Ziel die Durchführung kritischer, exakter, möglichst vollständiger sowie knapper Darstellung war. Zwischen Wollen und Können wird natürlich wie bei den meisten menschlichen Leistungen zu ungunsten der letzteren immer eine gewisse Spannung bestehen.

Ich bin aber allen, im Titelblatt genannten Kollegen für ihre wertvolle Unterstützung und tüchtigste Anpassung ihrer Darstellungen an den traditionellen Charakter des Buches sehr zu Dank verpflichtet. Insbesondere gilt dieser Dank auch meinen langjährigen engeren Mitarbeiter Dr. W. Bleyberg für seine verständnisvolle Unterstützung bei den speziell herausgeberischen Arbeiten, sowie bei der Bearbeitung der von ihm zur Ergänzung oder selbständigen Neuabfassung übernommenen Einzelkapitel. Unter den Mitwirkenden der jetzigen Auflage konnte ich auch wiederum zu meiner besonderen Genugtuung den mir früher lange Jahre in gemeinsamer Arbeit verbunden gewesen Dr. Meyerheim als Mitarbeiter bei vielen wichtigen Kapiteln (Benzin, Isolieröle, Schmieröle, Braunkohlen- und Schieferteer, Montanwachs, Bleicherden) begrüßen. Herr Dr. F. Wittka hatte die Freundlichkeit, außer den von ihm unmittelbar mitbearbeiteten fettchemischen und technologischen Kapiteln (s. diese) auch noch für andere

Abschnitte (Fettanalyse, Speisefette, Seifentechnologie und -analyse) geeignete Änderungen an der Hand seiner langjährigen praktischen Erfahrungen vorzuschlagen.

Durch weitere beachtenswerte Hinweise bzw. Vorschläge für Änderungen haben unsere Arbeit gefördert: Dr. Egon Böhm, Hamburg (Erdwachs- und Vasingengewinnungen in Rußland), Prof. S. Ivanow, Moskau (Einflüsse des Klimas auf Jodzahl von Leinöl), Dr. H. Karplus, Frankfurt a. M. (Kolloidgraphitschmierung), Dr. F. Kind, Berlin (Erdölindustrie), Prof. F. Rathgen, Friedenau (Konservierungsöle für Bausteine), Dr. V. Schwarzkopf, Berlin (Fettraffination), Dr. L. Singer, Wien (Paraffinverarbeitung usw. in der Erdölindustrie), und andere, hier nicht genannte Kollegen.

Von leider schon verstorbenen Kollegen hatte ursprünglich Prof. Herbig, Chemnitz, das Kapitel Türkischrotöl revidiert, das später Frl. Gertrud Weiss bearbeitete, während Dr. Fürth (†), Halle, die technologischen Teile des Braunkohlenteerkapitels ergänzt hatte, die später von Prof. F. Frank und Dr. G. Meyerheim neubearbeitet wurden.

Die Verlagsbuchhandlung Julius Springer hat in entgegenkommender Weise bei der Drucklegung alle meine Wünsche, soweit als möglich, berücksichtigt, und sogar, entgegen ihrer eigenen Ansicht, den von mir wegen seiner größeren Zeilenabstände als lesbarer geschätzten Druck in kleinerer Schrift angenommen, wofür ich ihr noch besonderen Dank ausspreche.

Berlin, im Juli 1933.

Holde.

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Kapitel.

Allgemeine Prüfungsmethoden.

	Seite
A. Physikalische und physikalisch-chemische Prüfungen	1
Äußere Erscheinungen 1. — Dichte, spez. Gew. 1. — Ausdehnungskoeffizient 6. — Zähigkeit (Viscosität) 8. — Konsistenz salbenartiger Stoffe 37. — Grenzflächenspannung 37. — Übergang vom festen zum flüssigen Aggregatzustand, Schmelzpunkt, Erweichungspunkt, Fließpunkt, Tropfpunkt 44. — Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, Erstarrungspunkt (Stockpunkt) 46. — Flammpunkt, Brennpunkt 55. — Zündpunkt 67. — Wärmetechnische Prüfungen 72. — Optische Prüfungen 87. — Elektrische Prüfungen 92. — Mol.-Gew. 98.	
B. Chemische Prüfungen	99
Elementaranalyse (Schwefelbestimmung) 99. — Gehalt an freier Säure und freiem Alkali 109. — Gehalt an esterartig gebundenen Säuren (Verseifungszahl, Esterzahl) 111. — Gehalt an verseifbaren und unverseifbaren Bestandteilen 113. — Wassergehalt 115. — Mechanische Verunreinigungen (feste Fremdstoffe), Leim und wasserlösliche Salze in Ölen 119. — Aschengehalt 120. — Entseinerungs-, Färbungs- und Parfümierungsstoffe 121.	
C. Entnahme und Vorbereitung der Proben zur Analyse	122
Probenahme 122. — Behandlung der Proben vor der Analyse 127.	

Zweites Kapitel.

Erdöl und seine Verarbeitungsprodukte.

A. Erdöl (Rohpetroleum)	128
I. Vorkommen, Gewinnung	128
II. Chemische Zusammensetzung	129
III. Technische Klassifizierung der Erdöle	137
IV. Verarbeitung und Verwendung	144
V. Entstehung des Erdöls	146
VI. Physikalische und chemische Eigenschaften und Prüfungen	151
VII. Pharmakologische und physiologische Eigenschaften	175
B. Benzin	177
I. Gewinnung, Zusammensetzung, Verwendung, Anforderungen	177
II. Prüfungen	188
Äußere Erscheinungen 188. — Spez. Gew. 189. — Viscosität, Brechungsindex, Stockpunkt 190. — Verdampfungsprobe 191. — Verdampfungswärme 192. — Oberflächenspannung, Siedeverhalten 193. — Ölverdünnung 196. — Taupunkt, Dampfdruck 197. — Starteigenschaften, Flammpunkt, Brennpunkt 200. — Explosionsgefahr 201. — Elektrische Erregbarkeit 202. — Spez. Wärme, Heizwert, Zündpunkt 204. — Wassergehalt 205. — Nachweis wasserlöslicher und wasserunlöslicher Zusätze 206. — Quantitative Zusammensetzung (Olefine, Aromaten, Naphthene, Paraffine) 208. — Schmierölzusätze 214. — Antiklopfmittel 215. — Schwefelverbindungen 216. — Korrodierende Bestandteile 218. — Rückstandsbildung (Gum-Test) 219. — Raffinationsgrad 221. — Kompressionsfestigkeit 222. — Normalbenzin 225. — Lackbenzin 226.	
C. Leuchtpetroleum (Leuchtöl, Traktorentreibstoff)	228
I. Allgemeines	228
II. Prüfung	228
III. Lieferbedingungen	242

	Seite
D. Putzöle	244
E. Gasöle	244
I. Allgemeines	244
II. Prüfungen	245
F. Heizöle	250
I. Technologisches	250
II. Anforderungen	250
G. Treiböle	253
I. Technologisches	253
II. Anforderungen	254
III. Untersuchung	256
H. Transformatoren- und Schalteröle	259
I. Anwendung	259
II. Anforderungen	261
III. Prüfungen	265
J. Kabelisoleröle und Kabelausgußmassen	279
I. Kabelisoleröle	279
II. Kabelausgußmassen	282
K. Staubbindende Öle und Fußbodenpflegemittel	284
I. Straßenöle	284
II. Fußbodenöle und Bohnerwachse	284
III. Luftfilteröle	286
L. Vaselineöl (Weißöl) und Paraffinum liquidum	286
I. Definition und Herstellung	286
II. Verwendung	287
III. Prüfung	287
M. Paraffin	288
I. Definition, Vorkommen	288
II. Gewinnung, Eigenschaften, Verwendung	291
III. Prüfungen	293
N. Vaseline	304
I. Naturvaselin	305
II. Kunstvaselin	307
III. Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Vaseline	307
IV. Prüfungen	309
V. Deutsche zollamtliche Vorschriften	310
O. Mineralschmieröle	311
I. Herstellung und Einteilung	311
II. Zusammensetzung der Schmieröle	314
III. Allgemeine Anforderungen	314
IV. Physikalische Prüfungen	319
V. Chemische Prüfungen	329
VI. Lieferbedingungen	342
VII. Gebrauchte Schmieröle und Schmierölrückstände	358
P. Spezielle Schmieröle und Schmierfette	362
I. Dampfturbinenöle	362
II. Wasserturbinenöle	371
III. Elektrisch behandelte Öle	372
IV. Automobilöle	372
V. Dampfzylinderöle	375
VI. Leitfähige Schmiermittel	377
VII. Rostschutzöle	377
VIII. Kautschukhaltige Schmieröle	378
IX. Konsistente Fette und ähnliche Stoffe	378
X. Graphitschmiermittel	392
Q. Härteöl (Vergüteöl)	396
R. Bohr- und Schneideöle, Flüssigkeiten für hydraulische Pressen	397
I. Verwendung, Zusammensetzung	397
II. Untersuchung von Bohr- und Schneideölen	400

	Seite
S. Pech- und asphaltartige Destillationsrückstände	402
I. Technologisches und Terminologie	402
II. Physikalische und mechanische Prüfungen	407
III. Chemische Prüfungen	417
T. Neben- und Abfallprodukte der Erdölverarbeitung	429
I. Zähe Destillationsabfälle (Picenfraktion)	429
II. Koks	429
III. Permanente Gase und Dämpfe	430
IV. Raffinationsabfälle	431
Säureharze 431. — Neutrale pechartige Stoffe, Abfallsäuren 432. — Abfall-Laugen, Naphthensäuren 433.	

Drittes Kapitel.

Naturasphalt.

I. Vorkommen, Zusammensetzung, Entstehung	442
II. Gewinnung und Verarbeitung	444
III. Physikalische Eigenschaften und Prüfungen	446
IV. Chemische Prüfungen	447
V. Technische (mechanische und praktische) Prüfungen asphalthaltiger Massen	455
VI. Deutsche Normen für Asphaltbitumina und für Asphalt enthaltende Massen	459
VII. Vorschriften für die Prüfung und Beschaffenheit von Asphalt- und Teeremulsionen	464

Viertes Kapitel.

Erdwachs und Ceresin.

I. Vorkommen und Eigenschaften von Erdwachs (Ozokerit)	467
II. Entstehung	467
III. Erdwachs und Ceresin aus Erdöl	468
IV. Verarbeitung auf Ceresin	470
V. Chemischer Charakter und physikalische Eigenschaften von Ceresin	470
VI. Prüfungen	473

Fünftes Kapitel.

Durch pyrogene Zersetzung aus Kohlen, Torf, Holz und bituminösem Schiefer gewonnene Teere.

A. Braunkohlenteer	481
I. Entstehung der bituminösen Kohlen	481
II. Technologisches	482
III. Physikalische Eigenschaften des Schwelteers	484
IV. Chemische Zusammensetzung der Schwel- und Generatorteere und spezielle Methoden zu ihrer Ermittlung	485
Basen 485. — Saure Bestandteile 488. — Neutrale Sauerstoffverbindungen 496. — Schwefelverbindungen 504. — Kohlenwasserstoffe 507.	
V. Technische Prüfungsvorfahren	530
B. Schieferteer	543
I. Entstehung des Bitumens	543
II. Vorkommen bituminöser Schiefer	543
III. Verarbeitung der bituminösen Schiefer	545
IV. Chemische Zusammensetzung des Schieferbitumens und Terminologie	545
V. Unterscheidung des bituminösen Schiefers von bituminöser Braunkohle und Asphaltgestein	546
VI. Verarbeitung des Schieferteers	547
C. Torfteer	549
I. Technologisches	549
II. Eigenschaften und Zusammensetzung des Torfteers	551

	Seite
III. Analyse des Torfs	552
IV. Untersuchung des Teeres	552
D. Steinkohlenteer und verwandte Produkte	552
I. Entstehung der Steinkohlen	552
II. Gewinnung und Einteilung der Steinkohlenteere und ähnlicher Produkte	553
III. Allgemeine Eigenschaften und Zusammensetzung der Steinkohlenteere	553
IV. Verarbeitung des Rohteers	555
V. Kennzeichnung der verschiedenen Teersorten	555
VI. Physiologische Eigenschaften der Teerprodukte	562
VII. Technische Analyse des Rohteers	562
VIII. Zwischenprodukte der Teerdestillation	564
IX. Untersuchung der Fertigfabrikate	572
Handelsbenzole 572. — Hydrierte Steinkohlenteerprodukte 577. — Desinfektions- und Imprägnieröle 579. — Heizöle 581. — Treiböle 581. Steinkohlenschmieröle 581. — Klebemassen für Teerpappdächer 582. Destillierter und präparierter Teer, Straßenteer 583. — Cumaronharz 585. — Phenolkondensationsprodukte 190.	
E. Holzteer	593
I. Technologisches	593
II. Chemische Zusammensetzung des Holzgeistöles	594
III. Chemische Zusammensetzung der Teere	594
IV. Eigenschaften und Prüfung der Teere	596
F. Stroh- und Holzzellstoffteer	597
G. Animalischer Teer	598

Sechstes Kapitel.

Produkte der Destillation von Balsamen.

A. Terpinöl, Holzterpinöle und Terpinölersatzstoffe	599
I. Technologisches, chemische Zusammensetzung	599
II. Untersuchungsmethoden	603
III. Lieferbedingungen	608
B. Kolophonium	611
I. Gewinnung und Eigenschaften	611
II. Chemische Zusammensetzung	611
C. Harzessenz, Harzsprit, Pinolin, schwere Harzöle	614
D. Brauerpech	614

Siebentes Kapitel.

Pflanzliche und tierische Fette und Öle.

A. Theoretisches (Zusammensetzung, Entstehung, Physiologie)	615
I. Allgemeiner chemischer Aufbau. Nomenklatur	615
II. Bestandteile der Fette und Wachse	617
Art und Eigenschaften der Fettsäuren 617. — Unverseifbare Bestandteile der Fette und Wachse 632 (Alkohole 633, Kohlenwasserstoffe 638, andere unverseifbare Stoffe 639, Farb- und Riechstoffe 640). Glyceride 641 (Allgemeiner Aufbau 641, Abscheidung bzw. Erforschung der Konstitution natürlicher Triglyceride 642, chemisches Verhalten der Glyceride, Verseifung, Umesterung 647, Ranzigkeit 649, spontane Veränderung der Glyceride durch Eintrocknen 660, Wärmeverdickung trocknender fetter Öle 664). — Phosphatide (Lecithine, Kephale usw.) 668. — Vitamine 673.	
III. Spezielle fettähnliche Fettsäurederivate (Fettsäure-anhydride, Verbindungen von Fettsäuren mit Kohlenhydraten)	679
IV. Entstehung der Fette	682
V. Physiologie und Pharmakologie der Fette	686

	Seite
B. Technologisches	691
I. Gewinnung, Reinigung und Verwendung von Fetten	691
II. Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen	697
C. Analytische und präparative Arbeiten	700
I. Ermittlung der Zusammensetzung von Fettsäuregemischen	700
II. Reindarstellung einzelner Fettsäuren	713
III. Synthese der Glyceride	719
IV. Bestimmung der Fettmenge in Samen, Preßkuchen, Bleicherden u. dgl.	722
V. Systematische Prüfung roher und raffinierter Fette	724
Voruntersuchung 724. — Bestimmung des Ätherlöslichen 726. —	
Bestimmung des Unverseifbaren 728. — Bestimmung der Gesamt-	
fettsäuren 729. — Bestimmung der Oxysäuren 729. — Unterscheid-	
ung tierischer und pflanzlicher Fette 730. — Biologische Identi-	
fizierung von Fetten 732. — Unterscheidung nicht trocknender und	
trocknender Öle 732. — Prüfung auf Gegenwart einzelner fetter Öle	
(Erdnuß-, Ricinus-, Cotton-, Sesam-, Rüb-, Holzöl, Tran usw.) 733. —	
Physikalische Prüfungen 742 (Löslichkeit 742, spez. Gew. 744,	
Schmelzpunkt 745, Erstarrungspunkt 746, Titertest 746, spez. Wärme	
748, Farbe 749, optisches Drehvermögen 749, Brechungsexponent	
750, Dispersion 750, Viscosität 751, Oberflächenspannung 752, Eigen-	
leitfähigkeit, Dissoziation 752, Absorption in den verschiedenen	
Spektralbereichen, Raman-Effekt 753, Dielektrizitätskonstante, Dipol-	
moment 754, Molkohäsion 754). — Quantitative chemische Kenn-	
zahlen 754 (Säurezahl 755, Verseifungszahl 756, Esterzahl, mitt-	
leres Mol.-Gew. der Fettsäuren 757, Hehnerzahl 758, Reichert-Meißl-	
und Polenskezahl 758, A- und B-Zahl 761, Vakuumdestillationszahl	
nach Kronstein 763, Jodzahl 764, Rhodanzahl 773, Hexabromid-	
zahl 777, Hydrierzahl 779, Hydroxylzahl, Acetylzahl 780).	
D. Eigenschaften der festen und flüssigen Fette (Tabellen)	785

Achstes Kapitel.

Fettverarbeitungsprodukte.

A. Speisefette	810
I. Technologisches	810
II. Untersuchung	812
B. Gehärtete Fette	820
I. Technologisches	820
II. Theorien der katalytischen Hydrierung	822
III. Chemischer Verlauf der Fetthydrierung	824
IV. Eigenschaften der gehärteten Fette	825
V. Wertbeurteilung der gehärteten Fette	826
VI. Prüfung und Nachweis gehärteter Fette	827
C. Produkte der Stearinindustrie	829
I. Technologisches	829
II. Prüfungen	831
D. Glycerin	835
I. Technologisches	835
II. Anforderungen	836
III. Qualitative Prüfungen	839
IV. Quantitative Prüfungen	839
Glyceringehalt 839. — Wasser 847. — Verunreinigungen 847. —	
Physikalische Konstanten 851.	
E. Seifen	854
I. Technologisches	854
II. Kolloide Natur und Hydrolyse wässriger Seifenlösungen	859
III. Hydrolyse alkoholischer Seifenlösungen	864
IV. Wasch- und Desinfektionswirkung der Seifen	866
V. Anforderungen	867
VI. Prüfung der Seifen	869

Inhaltsverzeichnis.

F. Seifenpulver	890
G. Saponine	892
I. Anwendung	892
II. Herstellung	892
III. Chemischer Charakter	893
IV. Prüfungen	893
H. Harzleim	894
I. Technologisches	894
II. Analytisches	894
J. Wollschmälzöle	896
I. Technologisches	896
II. Anforderungen	896
III. Prüfungen	897
K. Türkischrotöl	900
I. Technologisches	900
II. Chemischer Charakter	902
III. Prüfung	904
L. Leinölfirnis und Leinölstandöl für Anstrich- und Druckfarben	908
I. Technologisches	908
II. Anforderungen und Prüfungen	910
M. Ölfarben und Kitte	915
I. Technologisches	915
II. Analyse	915
N. Lacke und deren Bestandteile	918
I. Technologisches	918
II. Technologische Prüfung	918
III. Analyse	920
O. Geblasene Öle	926
I. Technologisches	926
II. Prüfungen	928
P. Lederfette	929
I. Verwendung	929
II. Anforderungen an Lederschmieröle und -fette	931
III. Prüfungen	932
Q. Schuhpflegemittel	933
R. Linoleum	934
I. Technologisches	934
II. Chemische Prüfung	936
III. Mechanische Prüfung	937
S. Faktis	937
I. Herstellung, Eigenschaften und Anforderungen	937
II. Untersuchung	938
T. Mineralöllösliches Reinusöl	939
U. Pharmazeutisch und kosmetisch verwendete Fettprodukte	940
I. Pharmazeutische Verwendung	940
II. Kosmetische Verwendung	942
V. Abfallfette	944

Neuntes Kapitel.

Wachse.

A. Chemischer Charakter	946
B. Flüssige (tierische) Wachse	948
C. Feste Wachse	948
I. Bienenwachs	948
II. Wollfett und Wollfettprodukte	960

Technologisches 960. — Zusammensetzung 961. — Untersuchung 962. — Wollfettölein 965. — Salbenartiges Wollfettdestillat 966. — Wollfettstearin 966.	
III. Blutfett	967
IV. Leberfett.	967
V. Montanwachs (Rohes, destilliertes und raffiniertes Montanwachs)	967

Zehntes Kapitel.

Verschiedenes.

A. Öle zur Erzaufbereitung	973
I. Technologie und Theorie	973
II. Auswahl der Öle	974
B. Öle, Fette, Lacke und Glycerin in der Keramik	974
C. Konservierungsöle für Bausteine	975
D. Einflüsse von Ölen auf Zementbeton	976
E. Bewertung von Bleicherden	977
I. Vorkommen und Zusammensetzung	977
II. Verwendung	977
III. Prüfverfahren	977

Anhang.

Physikalisch-chemische Tabellen.

Gehaltsbestimmung von Äthylalkohol, Säuren und Laugen	980
Viscositäten von Eichflüssigkeiten	984
Nachtrag betr. Lanocerinsäure	986
Sachverzeichnis	987

Berichtigungen.

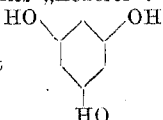
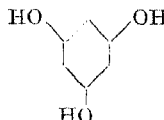
Zu S. 30 u. 31, Abb. 19 u. 21 (Redwood-Viscosimeter): Infolge eines Druckfehlers in der 2. Aufl. der I.P.T.-Standard-Methoden sind in den beiden Abbildungen folgende Dimensionen falsch angegeben:

1. Die Höhe der Markenspitze über dem oberen Ende des Ausflußröhrchens muß nicht 86,0, sondern 82,5 mm betragen.
2. Die Gesamthöhe des zylindrischen Teiles des Ölbehälters muß nicht 90,0, sondern 86,0 mm betragen.

S. 340, Absatz 6, Zeile 2: Statt „Salzgehalt“ lies „Satzgehalt“.

S. 524, Absatz 6, Zeile 2/3: Statt „hydromatischen“ lies „hydroaromatischen“.

S. 624, Fußn. 3: Statt „Lederer“ lies „Lederer“.

S. 655, linke Strukturformel: Statt  lies .

S. 689, Zeile 29: Statt „Cholesterin und“ lies „Cholesterin, und“.

S. 700, Fußn. 1: Statt „Gusserow: ebenda“ lies „Gusserow: Arch. Pharmazie“.

S. 759, Abb. 196: Der Abstand zwischen dem Kühlervorstoß und der Kugel des Destillieraufsatzes soll nicht 70, sondern 78 mm betragen.

S. 769, Zeile 7: Statt „etwa überschüssiges Jod“ lies „etwas überschüssiges Jod“.

S. 941, Absatz 4, Zeile 2: Statt „Jodostearin“ lies „Jodostarin“.

Verzeichnis der Abkürzungen.

- A = Ampere.
 A.E.G. = Allgemeine Elektrizitäts-Gesellschaft.
 A.P.I. = American Petroleum Institute.
 A.S.T.M. = American Society for Testing Materials.
 AcZ. = Acetylzahl.
 Amer.P. = Amerikanisches Patent.
 at = Atmosphäre(n).
 atü = Atmosphäre(n) Überdruck.
 BBC = Brown, Boveri & Co.
 B.E.S.A. = British Engineering Standards Association.
 B.S.S. = British Standard Specification.
 B.V. = Benzol-Verband (Bochum).
 B.V.G. = Berliner Verkehrs-Gesellschaft.
 Ber. = Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
 Bp. = Brennpunkt.
 c = Spezifische Wärme.
 C = Celsius.
 C. = Chemisches Zentralblatt.
 d = Dichte (spezifisches Gewicht).
 D.A.B. = Deutsches Arzneibuch.
 D.E.A. = Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft.
 D.R.P. = Deutsches Reichs-Patent.
 D.V.M. = Deutscher Verband für die Materialprüfungen der Technik.
 E = Englergrad.
 E.P. = Englischs Patent.
 F = Fahrenheit.
 F.P. = Französisches Patent.
 Fp. = Flammpunkt.
 h = Stunde.
 HK = Hofner-Kerze.
 Holl.P. = Holländisches Patent.
 I.P.K. = Internationale Petroleum-Kommission.
 I.P.T. = Institution of Petroleum Technologists.
 I.S.M. = International Standard Methods.
- JZ. = Jodzahl.
 K.-S. = Kraemer-Sarnow.
 Kp. = Siedepunkt (Kochpunkt).
 M.P.A. = Staatliches Material-Prüfungsamt Berlin-Dahlem.
 n = Brechungsindex.
 o. T. = Offener Tiegel (Flammpunkt).
 OH-Z. = Hydroxylzahl.
 P.M. = Pensky-Martens.
 P.T.R. = Physikalisch-Technische
- 1
- R = Gaskonstante.
 RAL = Reichsausschuß für Lieferbedingungen.
 RMZ. = Reichert-Meißzahl.
 RhZ. = Rhodanzahl.
 S.A.E. = Society of Automotive Engineers.
 S.E.V. = Schweizer Elektrotechnischer Verein.
 SZ. = Säurezahl.
 Schmp. = Schmelzpunkt.
 T = Absolute Temperatur.
 V = Volt.
 V_k = Kinematische Viskosität (in Centistokes).
 V.D.E. = Verband Deutscher Elektrotechniker.
 V.D.E.W. = Vereinigung der Elektrizitätswerke.
 V.D.I. = Verein Deutscher Ingenieure.
 VZ. = Verseifungszahl.
 Wizöff = Wissenschaftliche Zentral für Öl- und Fettforschung.
- g
- [α] = Spezifische optische Drehung.
 γ = Oberflächenspannung.
 η = Dynamische Zähigkeit.
 z = Spezifische elektrische Leitfähigkeit.
 ρ =
 Ω = Ohm.

Erstes Kapitel.

Allgemeine Prüfungsmethoden.

(Bearbeitet von W. Bleyberg.)

Da das vorliegende Buch nicht nur die allgemeine chemische Zusammensetzung und Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, sondern auch deren technische Analyse behandeln soll, so ist den Allgemeinen Prüfungsmethoden im Anhang S. 122 eine gedrängte Anleitung zur richtigen Entnahme der Proben und deren Behandlung vor der Analyse angefügt worden.

A. Physikalische und physikalisch-chemische Prüfungen.

1. Äußere Erscheinungen.

Aggregatzustand bzw. Konsistenz, Farbe, Fluorescenz, Geruch, Durchsichtigkeit, klares oder trübes Aussehen (Wasser, feste Fremdkörper, Paraffin- oder Stearinausscheidungen), krystallinisches oder amorphes Gefüge, Transparenz, homogene oder inhomogene Beschaffenheit usw. geben unter Umständen gewisse Anhaltspunkte für die Beurteilung der Herkunft bzw. Qualität oder Zusammensetzung der Probe.

Zahlenmäßig bzw. quantitativ werden Konsistenz (S. 382), Farbe (S. 231), Wasser (S. 116), mechanische Verunreinigungen (S. 119) bestimmt.

2. Dichte; spezifisches Gewicht.

Die absolute Dichte oder spezifische Masse einer Substanz bei der Temperatur t (d_t) ist die Masse von 1 cem dieser Substanz in Gramm. Den gleichen Zahlenwert besitzt das spezifische Gewicht im terrestrischen System, d. h. das auf Vakuum bezogene Gewicht von 1 cem der Substanz in Gramm oder allgemein das Verhältnis Gewicht/Volumen in g/cem. Mitunter findet sich auch die Maßeinheit Gramm/Liter. 1 g/cem = 1000 g/l. Die Ausdrücke „Dichte“ und „spez. Gew.“ werden wegen ihrer numerischen Gleichheit praktisch ohne Unterschied gebraucht.

Da bei pyknometrischen Dichtebestimmungen das Volumen des Pyknometers in der Regel durch Auswägen mit Wasser bei Zimmertemperatur bestimmt wird (s. u.), werden mitunter die Dichten statt auf das wahre Pyknometervolumen auf das Gewicht der Wasserfüllung bei Zimmertemperatur (z. B. 15°) bezogen. Die so erhaltenen Zahlen (abgekürzt z. B. d'_{15}) stellen jedoch nicht wahre spez. Gew., sondern relative Dichten dar; sie

müssen daher zur Umrechnung auf wahre spez. Gew. mit der Dichte des Wassers bei der beim Auswägen herrschenden Temperatur multipliziert werden; z. B. ist $d_{20} = d_{15}^{20} \cdot 0,999126$.

Tabelle 1. Dichte des luftfreien Wassers. (Nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 74.)

t°	Dichte	t°	Dichte	t°	Dichte	t°	Dichte
0	0,999868	10	0,999727	20	0,998230	30	0,995673
1	927	11	632	21	919	31	367
2	968	12	525	22	0,997797	32	052
3	992	13	404	23	565	33	0,991729
4	1,000000	14	271	24	323	34	398
5	0,999992	15	126	25	071	35	058
6	968	16	0,998970	26	0,996810		
7	929	17	801	27	539		
8	876	18	622	28	259		
9	808	19	432	29	0,995971		

Die Dichte nimmt bei allen Ölen und Fetten mit steigender Temperatur ab.

Als Normaltemperatur, bei welcher die Dichte zu bestimmen, bzw. auf welche eine bei anderer Temperatur bestimmte Dichte umzurechnen ist (s. S. 4), gilt in Deutschland 20°C . In England und Amerika werden die Dichten als relative Dichten bei $60^{\circ}\text{F} = 15,6^{\circ}\text{C}$, bezogen auf Wasser von 60°F , angegeben, die Dichten von Benzin und anderen Erdölprodukten in Amerika auch in sog. API-(American Petroleum Institute)-Graden. Die API-Grade sind aus dem spez. Gew. wie folgt zu berechnen¹:

$$\text{Dichte in API-Graden} = \frac{141,5}{d_{15,6}^{15,6}} - 131,5.$$

Die Dichten von Ölmischungen lassen sich, da Volumenänderungen normalerweise² hierbei nicht auftreten, nach der Mischungsregel berechnen.

Werden p_1 g Öl mit der Dichte d_1 und p_2 g mit der Dichte d_2 gemischt, so ist die Dichte der Mischung

$$d_3 = \frac{(p_1 + p_2) d_1 d_2}{p_1 d_2 + p_2 d_1},$$

z. B. ergeben 50 g von $d_1 = 0,90$ und 30 g von $d_2 = 0,80$ zusammen 80 g von $d_3 = 0,86$.

Die Bestimmung von d (im entwässerten Öl!) dient bei reinen Erdölprodukten zur Klassifizierung von Erzeugnissen bekannter Herkunft, zur Kontrolle gleichmäßiger Öllieferungen und, wie bei Fetten und Wachsen, auch zur Identifizierung. Bei Ölen, welche nach Gewicht gehandelt, aber mehr nach Volumen ausgenützt werden, z. B. bei Schmierölen ist ein niedrigeres d günstiger. (Allerdings hat von zwei Ölen, welche den gleichen Englergrad [s. S. 20], aber verschiedene Dichten besitzen, das spezifisch schwerere die höhere absolute Zähigkeit, ist also in diesem Sinne das wertvollere.)

Aus dem spez. Gew. kann man auch das Gewicht einer in einem ausgemessenen Behälter (z. B. Schiffstank) befindlichen Ölladung berechnen. In diesem Falle darf d nicht auf den luftleeren Raum reduziert werden.

¹ Ausführliche Umrechnungstabelle s. Abschnitt „Benzin“, S. 190.

² Vgl. jedoch L. Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Aufl., 1924. S. 113.

Zollamtlich dient das spez. Gew. z. B. zur Unterscheidung leichter und schwerer Mineralöle, je nachdem $d_{15} \leq 0,750$ oder höher ist¹, ferner zur Unterscheidung zollfreier und zollpflichtiger Destillationsrückstände (S. 407) und zur Unterscheidung zwischen rohem Erdöl und Schmieröl (s. S. 146).

Bestimmungsweise².

a) Pyknometer.

Bei kleinen Ölmengen, dickflüssigen Ölen und für genaue Bestimmungen (Fehler 0,0001—0,0004) benutzt man Pyknometer (Abb. 1), und zwar zur Vereinfachung der Berechnung zweckmäßig solche von genau 10 ccm Fassungsraum bei 20° mit eingeschlifften Thermometer (z. B. nach Dr. Göckel, Berlin). d ist dann der 10. Teil des absoluten Gewichtes der Ölfüllung. (Inhalt des Pyknometers von Zeit zu Zeit kontrollieren!)

Auch kleinere Pyknometer ohne Thermometer von 2 bis zu 10 ccm Inhalt, welche nur einen eingeschlifften Stopfen mit capillarer Durchbohrung besitzen, liefern bei sorgfältiger Arbeitsweise genaue Werte. Andererseits kann man bei genügenden Materialmengen und besonders für leichtflüssige Stoffe (z. B. Benzin) statt der Pyknometer auch einfach größere geeichte Meßkolben von z. B. 100 ccm Inhalt benutzen; Wägung auf der technischen Waage auf 0,1 g liefert dann bereits d auf 3 Dezimalen genau.

Auswägen des Pyknometers. Man bestimmt zunächst das Leergewicht des Pyknometers abzüglich des Gewichtes der im Pyknometer befindlichen Luft (1,2 mg/ccm) und das Gewicht des mit ausgekocht destilliertem Wasser von Zimmertemperatur t_1 gefüllten Pyknometers. Division des Wassergewichtes durch die Dichte des Wassers bei der Temperatur t_1 (s. Tabelle I) ergibt das Volumen v_1 des Pyknometers bei dieser Temperatur. Unter Zugrundelegung eines mittleren kubischen Ausdehnungskoeffizienten des Glases von 0,000025 berechnet sich hieraus das Pyknometervolumen bei einer anderen Temperatur t_2 zu

$$v_2 = v_1 [1 + 0,000025 (t_2 - t_1)].$$

α) Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur.

Normale Ausführung. Man füllt das Pyknometer luftblasenfrei³ bis zum Rande mit dem schon vorher auf etwa 20° temperierten Öl, stellt es in eine mit Filz umwickelte, mit Wasser von etwa 20° gefüllte flache Schale und setzt dann das Thermometer fest ein, wobei das Pyknometer nur am Hals anzufassen ist. Nach völligem Temperatúrausgleich zwischen Öl und Wasserbad, wobei nötigenfalls durch Auftropfen von Öl auf das Steigrohr für dessen vollständige Füllung gesorgt wird, nimmt man das Gefäß schnell, ohne es am Bauch anzufassen, aus dem Bade heraus, entfernt den Überschuß an Öl von der Capillare, setzt die Glas-kappe auf, trocknet mit einem leinenen Lappen nach Abspritzen mit Benzol ab und wägt. Von dem Gewicht des Pyknometers mit Öl (in Luft) ist zur Berechnung von Ladungsgewichten (s. o.) das Leergewicht des mit Luft gefüllten Pyknometers, sonst das auf Vakuum korrigierte Leergewicht abzuziehen. Die gesuchte Dichte ist dann gleich dem Quotienten aus Gewicht und Volumen des Öles.

Zur Vermeidung der Umrechnung nimmt man, besonders bei Ölen mit unbekannten Ausdehnungskoeffizienten, die Bestimmung genau bei 20° vor. Andernfalls

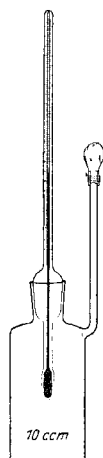


Abb. 1.
Pyknometer.

¹ Nr. 239 des Warenverzeichnisses zum deutschen Zolltarif von 1902.

² Vgl. Normblatt DIN-DVM 3653.

³ Luftblasen im Öl läßt man an die Oberfläche steigen und entfernt sie durch Annäherung eines erwärmten Glasstabes oder der verkohlten Spitze eines frisch abgebrannten Streichhölzchens. Steigen sie nicht freiwillig oder nur sehr langsam hoch, so erwärmt man das Gefäß $\frac{1}{2}$ h lang auf etwa 50° und kühlt nach Entfernung der aufgestiegenen Blasen unter Nachfüllung von etwas Öl wieder auf die gewünschte Temperatur ab.

rechnet man das Resultat gemäß folgender Formel auf 20° um: War die Versuchstemperatur t , die gefundene Dichte d_t und ist der — als bekannt angenommene, auf 20° als Ausgangstemperatur bezogene — Ausdehnungskoeffizient α , so wird $d_{20} = d_t [1 + \alpha (t - 20)] = d_t + d_t \alpha (t - 20)$. Die „Korrektion“ des spez. Gew. für je 1° beträgt also $d_t \cdot \alpha$, bei den Mineralschmierölen und fetten Ölen im Mittel etwa 0,0007 (genauere Werte der einzelnen Mineralöle siehe bei diesen, der Fette s. S. 744).

Ausführungsweise für sehr kleine Mengen Öl. Bei sehr kleinen, auch zur Füllung kleiner Pyknometer nicht ausreichenden Ölmengen füllt man bei sonst gleicher Versuchsausführung, wie oben beschrieben, das Pyknometer bis kurz unter den Steigrohransatz mit Wasser, wägt, füllt mit Öl auf und setzt das Thermometer so ein, daß kein Wasser in den Hals oder das Steigrohr eindringt. Nach Säuberung der Außenwände des Pyknometers wird dieses wieder gewogen. Das Ölvolumen ist in diesem Falle gleich der Differenz zwischen dem ursprünglich bestimmten Pyknometerinhalt und dem Volumen des im Pyknometer befindlichen Wassers.

Bei kleinen Mengen von Ölen, welche schwerer als Wasser sind, z. B. Steinkohlenteerölen, gibt man die Substanz auf den Boden des Gefäßes, wägt alsdann, füllt das Gefäß ganz mit Wasser und wägt wiederum nach dem Abtrocknen des gefüllten Gefäßes. Berechnung wie vorstehend.

β) Bestimmung der Dichte fester Fette, Wachse usw. bei Zimmertemperatur.

Wegen der beim Erstarren der Fette usw. eintretenden Kontraktion kann man ein Pyknometer nicht durch Einfüllen des geschmolzenen Fettes und Erstarrenlassen desselben vollständig füllen, sondern muß die beim Erstarren des Fettes gebildeten Hohlräume mit Wasser ausfüllen. Man füllt das Pyknometer mittels einer Pipette teilweise, z. B. etwa zur Hälfte, mit dem geschmolzenen, durch $\frac{1}{2}$ std. Evakuieren im Reagensglas im kochenden Wasserbade vollständig entlüfteten¹ Fett und läßt dieses im

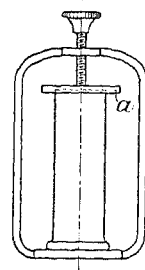


Abb. 2.
Pyknometer
nach Gintl.

evakuierten Exsiccator erstarren. Nach Wägung des Fettes füllt man das Pyknometer mit frisch ausgekochtem (luftfreiem) destilliertem Wasser von 20° auf und wägt abermals. Berechnung wie oben.

Für Ceresin, Wachs und ähnliche, in kaltem Alkohol unlösliche Stoffe ist auch die Alkohol-Schwimmethode (S. 6) sehr brauchbar. Ferner wird für die Dichtebestimmung von festen Stoffen, insbesondere Pech und Asphalt, auch das Wägeschälchen nach Lunge viel benutzt (s. S. 562).

γ) Bestimmung der Dichte salbenartiger, nur unter Entmischung schmelzbarer Stoffe (z. B. konsistenter Fette) bei Zimmertemperatur. Für diesen Zweck eignet sich das Pyknometer von Gintl (Abb. 2).

Das unten geschlossene, mit Montierungen leer gewogene Gläschen von etwa 8 mm Durchmesser und 20 mm Höhe wird mit der Substanz unter Vermeidung des Einschlusses von Luftblasen derart gefüllt, daß eine Kuppe über dem obersten Rand des Gläschens steht. Der Glasdeckel besitzt eine eingeschliffene, auf den Rand des Gläschens passende Rille. Pyknometer und Deckel werden in einem Klemmrahmen mittels der Klemmschraube befestigt. Der durch die Schraube herausgepreßte Überschuß der Substanz wird mit einem in Benzin getauchten Lappen fortgewischt, worauf das Gläschen erneut mit Substanz gewogen wird. Das Gewicht der Substanz, dividiert durch das vorher ermittelte Gewicht des gleichen Wasservolumens, ergibt unter Berücksichtigung der oben erläuterten Korrekturen das spez. Gew. der Substanz.

δ) Dichtebestimmungen bei höherer Temperatur. Außer den gewöhnlichen Pyknometern, deren Handhabung bei höherer Temperatur

¹ W. Normann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38, 18 (1931). Der Autor empfiehlt für die Bestimmung auch ein besonderes U-förmiges graduiertes Pyknometer.

mitunter etwas schwierig ist, verwendet man U-förmige Pyknometer nach Sprengel (Abb. 3), besonders auch für höherschmelzende Stoffe, wie Paraffin, Talg, Wachs.

Man ermittelt den Pyknometerinhalt bei Zimmertemperatur durch Auswägen mit Wasser, das den Schenkel *a* vollständig, den Schenkel *b* bis zur Marke *m* füllt (s. S. 3), und berechnet hieraus nach der oben angegebenen Formel das Volumen bei der Versuchstemperatur, z. B. 100°. Hierauf wird das getrocknete Pyknometer durch Einsaugen der geschmolzenen, aber weniger als 100° warmen Substanz mittels des aufgeschliffenen Heberöhrchens *b* gefüllt und so lange in einem auf 100° konstant gehaltenen Bade erhitzt, bis die Substanz sich nicht weiter ausdehnt. Dann tupft man bei *a* so viel Substanz ab, daß sie in *b* genau bei Marke *m* steht, setzt die Glaskappen auf, läßt das Rohr erkalten und wägt nach der äußeren Wandung.

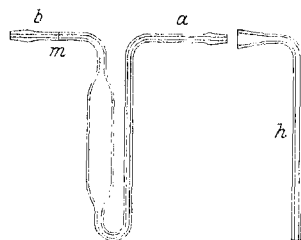


Abb. 3. Sprengel-Pyknometer.

b) Senkwaagen.

Senkwaagen (Mohrsche Waage, Aräometer) erfordern größere Ölmengen als die Pyknometer und sind besonders für Benzin, 1

Gasöl und andere dünnflüssige Öle zur schnellen Bestimmung zu empfehlen. Die Bestimmungen sind einfacher und daher für Betriebsuntersuchungen geeigneter, aber zum Teil auch etwas weniger genau als mit dem Pyknometer. Zu beachten ist, daß die Aräometer und Senkkörper der Mohrschen Waagen vielfach noch auf Wasser von 15° statt von 4° als Bezugseinheit geeicht sind; die erhaltenen Zahlen sind in diesem Fall gemäß Tabelle 1 mit 0,999126 zu multiplizieren, d. h. um rund 1₁₀₀ zu verringern.

z) Westphal-Mohrsche Waage. Der Gebrauch der Waage wird als bekannt vorausgesetzt. Zu Bestimmungen bei höherer Temperatur muß der Senkkörper ein bis 105° reichendes Thermometer besitzen.

Das in einem 2 cm weiten Reagensglas befindliche Öl, geschmolzene Paraffin usw., in welches der Senkkörper der Mohrschen Waage gemäß Abb. 4 eintaucht, wird durch ein kochendes Wasserbad auf 98—100° erhitzt. Wenn der Zeiger der Waage bei konstanter Temperatur des Öles nach beiden Seiten gleich ausschlägt, wird *d* an den Ausgleichsgewichten abgelesen.

Prüfmenge: 20—30 cem. Meßgenauigkeit bei Ölen $\pm 0,001$, bei Benzin $\pm 0,0002$.

β) Normal-Ölaräometer (amtlich geeicht, mit Thermometer versehen).

Das längere Zeit im Versuchsraum gehaltene Öl wird in einen 5—6 cm weiten, 50 cm hohen, auf einem mit 3 Stellschrauben versehenen Brett stehenden Glaszylinder gefüllt. Man läßt das Aräometer langsam in das Öl hinabgleiten und liest nach etwa $\frac{1}{4}$ h die Öltemperatur und bei frei schwebender Spindel *d* in der Höhe

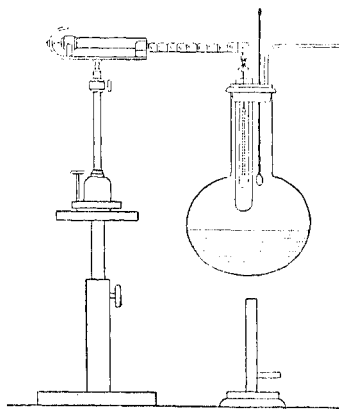


Abb. 4. Westphal-Mohrsche Waage, für Dichtebestimmungen bei höherer Temperatur.

des ebenen Flüssigkeitsspiegels (α , Abb. 5), bei dunklen Ölen am oberen Wulst-rande b ab und addiert im letzteren Falle zu dieser Zahl so viel Skalenteile, wie 1 mm der Skala der betreffenden Spindel ausmacht.

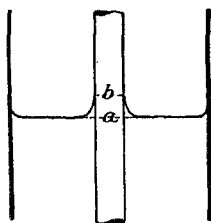


Abb. 5.
Aräometerablesung.

Beispiel: Abgelesenes Gewicht bei 18° 0,9010
Korrektion für Niveauablesung + 0,0010
„ „ Temperatur 2 · 0,0007 „ + 0,0014

d bei Normaltemperatur 20° 0,9006

Prüfmenge 0,5—1 l. Meßgenauigkeit ± 0,001.

γ) Kleine Aräometer für geringe Ölmengen. Die etwa 16 cm langen, kein Thermometer enthaltenden Aräometer (in Sätzen von $d = 0,640$ bis $0,940$ zu beziehen) werden in das in kleinen Zylindern befindliche Öl eingetaucht, dessen Temperatur beim Versuch daher besonders zu messen ist.

Prüfmenge 30—50 cem. Meßgenauigkeit ± 0,002.

c) Alkoholschwimmethode.

für sehr geringe Mengen in verdünntem Alkohol unlöslicher Öle (z. B. Mineralschmieröl, nicht aber benzin- und leuchtöhlhaltiges Erdöl), Paraffin, Ceresin, Wachs od. dgl.

Man probiert durch vorsichtiges Eintropfenlassen des Öles in Alkohol-Wassermischungen von verschiedenen spez. Gew. aus, zwischen welchen Zahlenwerten das gesuchte d liegt. Hierauf gießt man zu demjenigen Alkohol, dessen spez. Gew. dem des Öles am nächsten liegt, unter Umrühren mit dem Thermometer so lange verdünnten bzw. stärkeren Alkohol, bis ein Tropfen der Substanz weder an die Oberfläche steigt, noch zu Boden fällt. Das spez. Gew. dieses Alkohols, mittels Pyknometers oder Mohrscher Waage ermittelt, ergibt das spez. Gew. des Stoffes bei der Versuchstemperatur. Luftbläschen im Öl und im Alkohol sind zu vermeiden. Für Öle mit $d > 1$ benutzt man statt Alkohol Salzlösungen.

Von festen Stoffen, z. B. Wachs, stellt man sich die erforderlichen runden Perlen folgendermaßen her: In einem zu $\frac{2}{3}$ gefüllten Reagensglas erwärmt man etwa 80%igen Alkohol auf 55°; dann taucht man das Reagensglas zur Hälfte in Wasser von Zimmertemperatur und läßt mittels eines Glasstabes einzelne Tropfen des bei möglichst niedriger Temperatur aufgeschmolzenen Wachses in den Alkohol fallen. Die so erhaltenen, nur mit der Pinzette anzufassenden Perlen läßt man vor der Bestimmung 24 h an der Luft auf Filtrierpapier liegen.

3. Ausdehnungskoeffizient.

Der Volumen-Ausdehnungskoeffizient α eines Stoffes bezeichnet die Zunahme seiner Volumeneinheit bei Erhöhung seiner Temperatur um 1°. Ist v_0 das Volumen einer bestimmten Gewichtsmenge bei der Temperatur t_0 , v ihr Volumen bei der — höheren — Temperatur t , so ist demnach $\alpha = (v - v_0)/(t - t_0) v_0$. α gilt stets nur für das jeweilig benutzte Temperaturintervall $t - t_0$; in erster Näherung wächst α linear mit steigender Temperatur.

Bei Erdölprodukten ist α in den niedrigsten Fraktionen am höchsten (z. B. bei russischem Petroläther 0,000949) und nimmt mit steigendem Siedepunkt und spez. Gew. ab; z. B. ist α bei Mineralschmierölen 0,00063—0,00081.

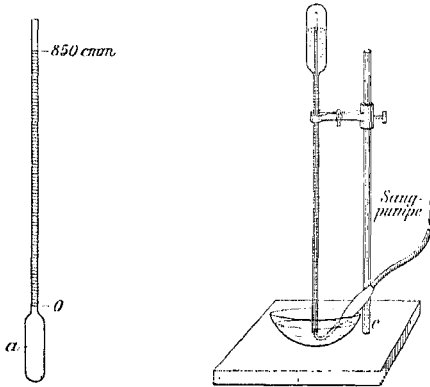
Die Kenntnis des Ausdehnungskoeffizienten ist erforderlich zur Umrechnung des spez. Gew. eines Öles von einer Temperatur auf eine andere (s. S. 4), ferner zur Berechnung der Expansionsräume bei Lagerung und Transporten von Ölen.

Bestimmung. Da die Ausdehnungskoeffizienten der meisten Öle und Fette bekannt sind und nur innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen schwanken (s. unter: rohes Erdöl, Benzin, Leuchtpetroleum usw.), so wird α in der Technik selten bestimmt. Am einfachsten geschieht die Bestimmung durch Ermittlung des spez. Gew. bei zwei leicht konstant zu haltenden Temperaturen t_0 und t , z. B. 15° und 25° , mittels Pyknometers und Berechnung von α nach der Formel

$$\alpha = \frac{d_t}{d_{t_0}} \cdot \frac{t_0}{t}$$

Bei Reihenversuchen für besondere wissenschaftliche oder betriebstechnische Zwecke empfiehlt sich die direkte Bestimmung von α mit dem Dilatometer¹ bei t bis 80° .

Die gläsernen Dilatometer (Abb. 6) fassen bis zur 0-Marke etwa 30 cem; darüber haben sie einen 2 mm weiten graduierten Hals von 850 mm Inhalt und müssen genau ausgemessen sein². Die Füllung mit Öl geschieht durch Einsaugen des letzteren aus



A.
Dilatometer.

Abb. 7. Füllung des Dilatometers.

Abb. 6–8. Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten.

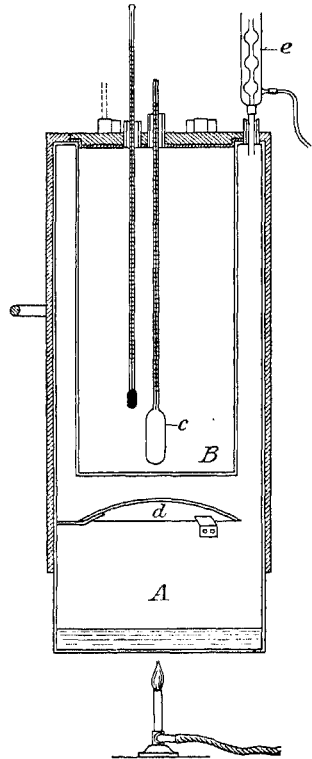


Abb. 8. Temperierung des Dilatometers im Thermostaten.

einer Glasschale in das umgekehrt aufgestellte Dilatometer, entsprechend erfolgt die Entleerung durch Ausblasen des Öles mit Luft. Hierzu benutzt man enge Messingcapillaren, die durch den Hals bis auf den Boden der Dilatometerkugel eingeführt werden (s. Abb. 7). Das Volumen des Öles wird zunächst bei beliebiger konstanter Zimmertemperatur im Wasserbad B (Abb. 8) ermittelt, das im Deckel ein genaues, $0,1^\circ$ anzeigendes Thermometer und eine Reihe gleichzeitig zu prüfender, in Dilatometer eingefüllter Öle enthalten kann. So wird das Anfangsvolumen v_0 bei t_0 und durch Erhitzen geeigneter Siedeflüssigkeiten (trockener Äther 35° , Äthylbromid 38° , Chloroform 61° usw.) in Bad A alsdann das konstant bleibende Volumen v_1 bei der höheren Temperatur t_1 bestimmt. Hieraus ergibt sich $\alpha = \frac{(v_1 - v_0)}{(t_1 - t_0)v} + c$.

¹ Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 11, 45 (1893).

² Solche Instrumente liefert z. B. die Firma Dr. Heinrich Göckel, Berlin NW 6, Luisenstr. 21.

c ist der Ausdehnungskoeffizient des Dilatometerglases, der rund zu 0,000025 eingesetzt, evtl. auch besonders bestimmt werden kann. Man kann gleichzeitig bis zu 8 Dilatometer in einem Thermostaten erwärmen.

4. Zähigkeit (Viscosität).

Viscosität oder Zähigkeit ist die Eigenschaft einer Flüssigkeit, der Verschiebung zweier benachbarter Schichten einen Widerstand entgegenzusetzen. Als absolutes Maß der Zähigkeit η einer Flüssigkeit dient die

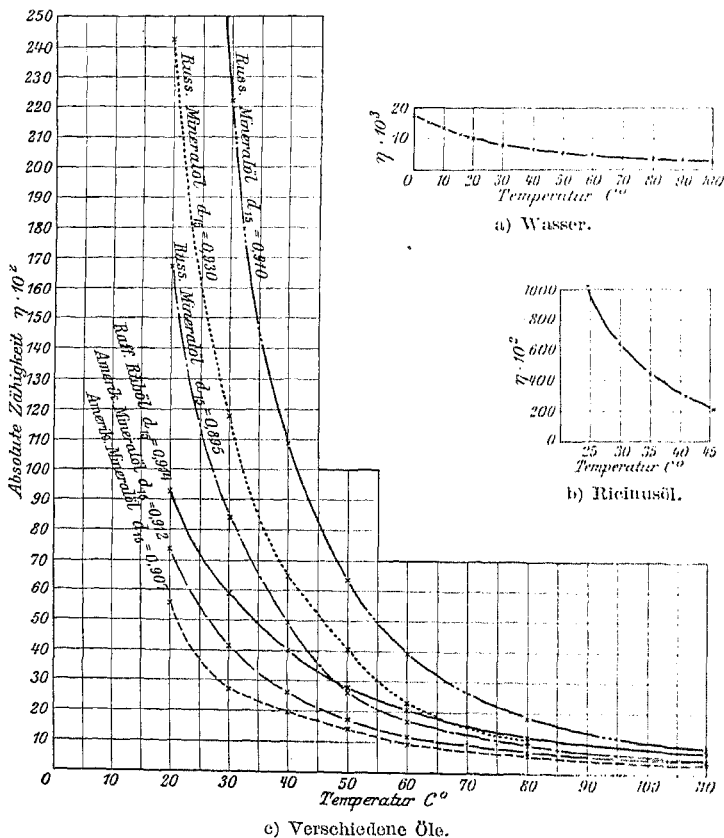


Abb. 9 a—c. Viscositätskurven.

Kraft, welche eine Flüssigkeitsschicht von 1 qcm Oberfläche über eine gleich große, 1 cm entfernte Schicht mit der Geschwindigkeit von 1 cm/sec verschieben kann. Die so definierte sog. dynamische Zähigkeit hat die Dimension $\text{cm}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{sec}^{-1}$, deren Einheit zu Ehren Poiseuilles als 1 Poise bezeichnet wird. Der reziproke Wert der Zähigkeit $1/\eta = \varphi$ wird Fluidität genannt.

Wasser hat bei 0° die absolute Zähigkeit 0,01792, bei 20° 0,01004, bei $20,2^\circ$ 0,01000 Poise = 1 Centipoise.

Der Quotient $\eta/d = \nu \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ stellt die kinematische Zähigkeit dar, für deren 100fachen Zahlenwert auch die Abkürzung V_k üblich ist¹. Die Einheit der kinematischen Zähigkeit wird zu Ehren von Stokes (s. S. 14, Fußnote 5) als 1 Stokes, diejenige von V_k demgemäß als 1 Centistokes bezeichnet. Wasser von 20° hat somit $V_k = 1$ Centistokes.

In der Technik mißt man die Viscosität meist noch nicht in absoluten Maßen, sondern in Englergraden, Redwood-, Saybolt-sec usw., welche von den hauptsächlich benutzten Apparaten abgeleitet sind (s. u.). Diese Maße geben aber, wenigstens bei kleinen Zähigkeiten, die Viscositätsverhältnisse auch nicht annähernd richtig wieder²; sie können daher nur als bedingte Vergleichszahlen für Betriebszwecke, nicht aber als Grundlage für dynamische Berechnungen, z. B. von Reibungskoeffizienten, Strömungsgeschwindigkeiten usw., dienen. Um der Technik die Einführung der absoluten Maße unter Beibehaltung der vorhandenen technischen Viscosimeter zu erleichtern, wurden Formeln und Tabellen zur gegenseitigen Umrechnung der technischen und wissenschaftlichen Viscositätsmaße aufgestellt (s. S. 25, 30 und 32).

Die Zähigkeit nimmt bei allen Flüssigkeiten mit steigender Temperatur, und zwar je nach Art der Flüssigkeit mehr oder weniger stark, ab. Die Temperaturabhängigkeit der Viscosität eines Öles wird daher durch seine Viscositätskurve (Abb. 9) charakterisiert. Für Schmierzwecke ist im allgemeinen eine möglichst geringe Veränderlichkeit der Viscosität mit der Temperatur, d. h. eine möglichst „flache“ Viscositätskurve erwünscht; in diesem Punkte sind die als Schmieröle verwendeten fetten Öle, Rüböl und besonders Ricinusöl, den Mineralschmierölen überlegen; durch besonders flache Kurven zeichnen sich auch die Voltale (s. S. 372) aus.

Formeln zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Viscosität und zur Umrechnung der Viscosität auf verschiedene Temperaturen wurden in großer Zahl, teils empirisch, teils auf theoretischer Grundlage, aufgestellt³; die meisten dieser Formeln lassen sich auf den Ansatz

$$\frac{d\eta}{dt} = -k \frac{(\eta - a)}{(t - t_0)^n} \quad (1a) \quad \text{bzw.} \quad \frac{d\nu}{dt} = -k \frac{(\nu - a)}{(t - t_0)^n} \quad (1b)$$

zurückführen, in welchem t_0 die Temperatur bezeichnet, bei welcher η (bzw. ν) unendlich groß wird, und a , k und n individuelle Konstanten der Flüssigkeit darstellen.

Setzt man $n = 1$ und $a = 0$, so ergibt Integration die bekannte Formel von Slotte⁴ (2) bzw. Lane und Dean⁵ (3):

$$\eta(t - t_0)^k = C, \quad (2) \quad \nu(t - t_0)^k = C, \quad (3)$$

aus welcher durch die — allerdings äußerst willkürliche — Festsetzung $t_0 = 0^\circ \text{F}$ die in USA. häufig benutzte Formel von Eckart⁶ hervorgeht; weiter erhält man die Formel von Graetz⁷, wenn man in Gleichung (1a) $n = 1$ und $k = 1$ setzt:

$$(\eta - a)(t - t_0) = C. \quad (4)$$

¹ Die Dimension von V_k ist demnach $\text{mm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$.

² Ubbelohde: *Petroleum* 7, 773, 882, 938 (1912).

³ Vgl. E. Hatschek: Die Viskosität der Flüssigkeiten, S. 61f. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1929.

⁴ Slotte: *Öfvers. Finska Vet. Förhandl.* 32, 116 (1890); 37, 11 (1894). Ref. Beibl. Wiedemanns Ann. 16, 182 (1892); 19, 547 (1895).

⁵ Lane u. Dean: *Journ. Ind. engin. Chem.* 16, 905 (1924).

⁶ Siehe W. L. Baillie: *Journ. I.P.T.* 16, 643 (1930); C. 1931, I, 396.

⁷ Graetz: *Wiedemanns Ann.* 34, 25 (1888).

Setzt man n nicht gleich 1, so führt die allgemeine Integration der Gleichungen (1a) bzw. (1b) zu folgenden Gleichungen

$$\left(\frac{\eta - a}{\eta_{\infty} - a} \right)^{[(t-t_0)^{(n-1)}]} = e^{\left(\frac{k}{n-1} \right)(t-t_0)} = k' \quad (5a) \quad \text{bzw.} \quad \left(\frac{\nu - a}{\nu_{\infty} - a} \right)^{[(t-t_0)^{(n-1)}]} = k' \quad (5b)$$

(η_{∞} bzw. ν_{∞} = Viscosität bei unendlich hoher Temperatur.)

Mit den Werten $n = 2$, also $n - 1 = 1$, und $a = 0$ ist dies die Formel von H. Vogel¹:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_{\infty}} \right)^{(t-t_0)} = k' \quad (6a)$$

bzw. in logarithmischer Schreibweise:

$$(t - t_0) (\log \eta - \log \eta_{\infty}) = \log k' - k'' \quad (6b)$$

mit $a = 0$ und $n = 0,5$ die Formel von Kießkalt²:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_{\infty}} \right)^{[(t-t_0)^{-\frac{1}{2}}]} = k'. \quad (7)$$

Wird ferner in der Formel von Vogel noch $t_0 = -273^{\circ}\text{C}$, also $t - t_0 = T$ gesetzt, so erhält man die miteinander identischen, theoretisch abgeleiteten Formeln von Karrer-Nutting³ bzw. Andrade⁴:

$$\left(\frac{\eta}{\eta_{\infty}} \right)^T = k'. \quad (8)$$

Die Formel von C. Walther⁵

$$(\nu + 0,8)^{T^m} = k' \quad (\nu \text{ in Centistokes}), \quad (9)$$

in logarithmischer Schreibweise

$$T^m \log (\nu + 0,8) = k'' \quad (9a) \quad \text{oder} \quad m \cdot \log T + \log \log (\nu + 0,8) = k''', \quad (9b)$$

entsteht wiederum aus Gleichung (5b), wenn man dort $n - 1 = m$, $t - t_0 = T$, $a = -0,8$ und $\nu_{\infty} - a = 1$, also $\nu_{\infty} = 0,2$ Centistokes setzt.

Die von Schwedhelm⁶ angegebene Formel

$$\left(\frac{\eta}{\eta_{\infty}} \right)^{(H^l)} = C \quad [H \text{ und } C \text{ Konstanten}] \quad (10)$$

ist auf einen etwas anderen Ansatz zurückzuführen, nämlich $\frac{d\eta}{dt} = -k \frac{\eta}{a^t}$; ihr entspricht übrigens völlig die ursprünglich von Walther⁷ aufgestellte, aber später aufgegebene Formel (11), nur daß Walther wiederum mit ν statt mit η rechnete und den Nenner $\nu_{\infty} = 1$ Centistokes setzte:

$$\nu(H') = C. \quad (11)$$

Die „Steilheit“ der Viscositätskurve im ganzen wird charakterisiert bei Formel (2) und (3) durch k , bei Formel (6), (7) und (8) durch k' , bei Formel (9) durch m und k' , bei Formel (10) und (11) durch H und C .

¹ H. Vogel: Physikal. Ztschr. **22**, 645 (1921); Ztschr. angew. Chem. **35**, 561 (1922). ² Kießkalt: VDI-Forschungsarbeiten Heft 291, S. 8.

³ Karrer, Berl u. Umstätter: Ztschr. physikal. Chem. **152**, 150, 284 (1931).

⁴ E. N. da C. Andrade: Nature **125**, 309 (1930); vgl. auch ebenda S. 489, 580, 709.

⁵ C. Walther: Erdöl u. Teer **7**, 382 (1931); der dort angegebene Summand 0,95 wurde neuerdings in 0,8 geändert (Privatmitt. von C. Walther).

⁶ Schwedhelm: Chem.-Ztg. **45**, 41 (1921).

⁷ Walther: Erdöl u. Teer **4**, 510, 529 (1928); s. auch **5**, 619 (1929); **6**, 415 (1930).

Im allgemeinen sind für Interpolationszwecke diejenigen Formeln, welche 3 individuelle Konstanten enthalten, z. B. von Slotte, Vogel oder Schwedhelm, mit recht großer Genauigkeit verwendbar; sie sind aber rechnerisch unbequem und erfordern natürlich zur Bestimmung der 3 Konstanten 3 Viscositätsmessungen bei verschiedenen Temperaturen (z. B. 20°, 50° und 100°). In der Praxis erfreuen sich daher die Formeln mit nur 2 Konstanten, welche linearen Gleichungen bzw. bei graphischer Darstellung geraden Linien entsprechen, größerer Beliebtheit (z. B. Eckart oder Walther, Gleichung 9b). Sie sollen auch nach den bisherigen Erfahrungen für praktische Interpolationszwecke genügende Genauigkeit besitzen. Insbesondere hat die Formel (9b) von Walther, welche die gleiche Grundlage besitzen soll wie die in USA. seit längerer Zeit benutzten Diagramme von Herschel oder McCoull¹, die Anerkennung des USA.-Bureau of Standards gefunden².

Eine auf thermodynamischer Grundlage abgeleitete Formel (12) von E. L. Lederer³, welche 3 individuelle Konstanten enthält, gab im allgemeinen sehr gute Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung bei den verschiedensten Flüssigkeiten; für praktische Zwecke dürfte sie jedoch wegen der zeitraubenden Berechnung der Konstanten weniger in Betracht kommen:

$$\log \eta = \frac{q_0}{RT} - 2,75 \cdot \log T + E \cdot T + C \quad (12)$$

[q_0 = molare Assoziationswärme, R = Gaskonstante, T = abs. Temperatur, E und C Konstanten, deren physikalische Bedeutung hier nicht näher erläutert werden kann.]

Extrapolation über die wirklich gemessenen Viscositätswerte hinaus (z. B. bei Messungen bei 0° und 100° auf Werte unter 0° oder über 100°) ist stets unsicher, auch bei Verwendung der Formeln mit 3 Konstanten. Dies ist besonders deshalb zu beachten, weil man in der Praxis häufig versucht hat, die Viscosität eines Öles bei tiefen Temperaturen durch graphische oder rechnerische Extrapolation aus 2 oder 3 bei höherer Temperatur gemessenen Viscositätswerten zu ermitteln, z. B. um festzustellen, ob die Viscosität eines Autoöles bei einer gegebenen niedrigen Temperatur den für das Anspringen des Motors als zulässig erachteten höchsten Wert (z. B. 50000 Saybolt-sec) nicht überschreitet. Für derartige Zwecke sind aber die obigen Formeln nur mit großer Vorsicht zu gebrauchen, da in dem hier in Frage kommenden Temperaturgebiet (wenig oberhalb des Stockpunktes) bei vielen Ölen schon Unstetigkeiten in der Viscositätskurve (z. B. infolge von Paraffinausscheidungen) auftreten, welche natürlich durch keine Formel erfaßt werden können.

Da die Temperaturabhängigkeit der Viscosität natürlich mit der chemischen Zusammensetzung der Öle und somit auch indirekt mit ihrer Herkunft zusammenhängt, werden die charakteristischen Konstanten (z. B. m der Waltherschen Formel) auch zur Erkennung der Herkunft der Öle herangezogen. Eine größere Verbreitung besitzt in USA. die Klassifizierung der Öle nach dem „Viscositätsindex“ von Dean und Davis⁴, der aus dem Verhältnis der Viscositäten bei 100° C

¹ Vgl. Walther: Erdöl u. Teer **7**, 382 (1931). Die in USA. empfohlenen Diagramme s. A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 262.

² Privatmitt. von C. Walther.

³ E. L. Lederer: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 205 (1930); Kolloid-Beih. **34**, Heft 5, 270 (1931).

⁴ Dean u. Davis: Chem. Metallurg. Eng. **36**, 618 (1929).

und 1000° F (37,80° C) bzw. neuerdings 1300° F (54,40° C) berechnet wird. Sehr starke Änderung der Viscosität mit der Temperatur wird mit Viscositätsindex 0 (minderwertiges Öl), geringere Änderung mit steigenden Zahlen (bis über 100) bezeichnet, so daß die Größe des Viscositätsindex einen Qualitätsmaßstab darstellen soll. Da die Einteilung des Viscositätsindex in 100 oder mehr Einheiten aber vielfach zu einer Überschätzung kleiner, in Wahrheit belangloser Unterschiede zwischen verschiedenen Ölen verleitet hat (es werden sogar Bruchteile von Einheiten des Viscositätsindex angegeben!), so schlugen C. M. Larson und W. C. Schwaderer¹ eine Einteilung sämtlicher Erdöltypen in nur 12 „Zonen“ (—3 bis +8) vor, deren jede einen größeren Bereich der „Viscositätsindex-Skala“ umfaßt. Öle gleicher Herkunft fallen meistens in die gleiche Zone, z. B. Pennsylvaniaöle in Zone 0 (entspr. Viscositätsindex 92—100), Midcontinentöle in Zone 3 (entspr. 64—75), Texasöle in Zone 7 (entspr. 0—20).

Statt die Viscositäten eines Öles bei verschiedenen Temperaturen miteinander zu vergleichen, setzen Hill und Coats² die Viscosität bei 100 bzw. 2100° F in Beziehung zum spez. Gew. des Öles bei 600° F (Viscositäts-Dichte-Konstante, „Viscosity-Gravity-Constant“). Je niedriger bei gleicher Viscosität die Dichte eines Öles ist, um so flacher soll seine Viscositätskurve sein.

Nicht nur mit der Temperatur, sondern auch mit dem Druck ändert sich die Viscosität verschiedener Öle in verschiedenem Maße; sie nimmt durchweg mit steigendem Druck zu. Trotz des praktischen Interesses solcher Bestimmungen — die Schmieröle stehen ja gewöhnlich unter einem erheblichen Lagerdruck — hat sich aber die Bestimmung der Viscosität unter erhöhten Druck mangels einer geeigneten, einfach zu bedienenden Apparatur in die Technik bisher noch nicht eingeführt. Wegen der Einzelheiten sei deshalb auf die sehr gründlichen Untersuchungen von P. W. Bridgman³ sowie von Kießkalt⁴ verwiesen. Vgl. auch S. 322.

Versuche, die Zusammenhänge zwischen chemischer Konstitution und Viscosität aufzuklären⁵, haben bisher wenig Erfolg gehabt. Sicher ist nur ein regelmäßiger Anstieg der auf gleiche oder korrespondierende Temperaturen bezogenen Viscosität mit dem Mol.-Gew. innerhalb einer homologen Reihe (abgesehen von deren ersten Gliedern, die sich häufig, z. B. bei den Fettsäuren, anomal verhalten), sowie ein viscositäts erhöhender Einfluß von Hydroxylgruppen (Ricinusöl), Nitro- und Aminogruppen, der nach Lederer⁶ im Zusammenhang mit dem Dipolmoment derartig substituierter Verbindungen steht.

Ölmischungen haben, besonders bei weit auseinanderliegenden Viscositäten der Komponenten, durchweg bedeutend geringere Viscositäten, als sich nach der Mischungsregel berechnet. (Bei Gemischen anderer Flüssigkeiten, z. B. Wasser-Äthylalkohol oder Wasser-Essigsäure, tritt im Gegenteil mitunter eine Erhöhung der Viscosität gegenüber der Berechnung ein.)

¹ C. M. Larson u. W. C. Schwaderer: Nat. Petrol. News **24**, Nr. 2, 26 (1932); vgl. G. Bandte: Erdöl u. Teer **8**, 60 (1932).

² Hill u. Coats: Ind. engin. Chem. **20**, 641 (1928); McCluer u. Fenske: ebenda **24**, 1371 (1932).

³ P. W. Bridgman: Proc. Nat. Acad. Amer. **11**, 603 (1925); zit. nach E. Hatschek: Die Viskosität der Flüssigkeiten. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopf 1929. S. 79.

⁴ Kießkalt: VDI-Forschungsarbeiten Heft 291. VDI-Verlag 1927.

⁵ Vgl. die zusammenfassende Darstellung bei E. Hatschek, l. c., S. 94f., Lederer: Kolloid-Beih. **34**, Heft 5, 316 (1931). Wichtig sind insbesondere die (von Hatschek besprochenen) Arbeiten von Thorpe und Rodger, von Bingham und Harrison, von McLeod und von Dunstan und Thole.

⁶ Lederer: l. c. S. 319.

In vielen Fällen, nämlich dann, wenn die Flüssigkeiten sich ohne Wärmetönung mischen lassen, liefert die Formel von Arrhenius¹

$$\log \eta = m \log \eta_1 + (1 - m) \log \eta_2,$$

in welcher η die Viscosität der Mischung, η_1 und η_2 die Viscositäten der Komponenten, m und $(1 - m)$ ihre Mengen (in Molenbrüchen) darstellen, brauchbare Werte. Ist die Mischungswärme nicht 0, so ist die Formel nach Lederer² noch um ein Korrektionsglied zu ergänzen:

$$\log \eta = m \log \eta_1 + (1 - m) \log \eta_2 - \int \frac{q_m}{4,571 T^2} dT$$

[q_m = molare Mischungswärme, die selbst eine Funktion von T ist].

Für den praktischen Gebrauch dürfte diese Formel wegen der Schwierigkeiten in der Berechnung des Korrektionsgliedes nicht in Betracht kommen.

In der Praxis hat sich zur Berechnung der Zähigkeit (in Englergraden) von Mischungen von Ölen beliebiger Viscositäten zwischen 1,5 und 60 E die folgende, von Molin³ zuerst aufgestellte, von Gurwitsch⁴ erweiterte Tabelle bewährt.

Tabelle 2. Viscositäten von Mineralölmischungen zwischen 1,5 und 60 E .
(Nach Gurwitsch.)

E	Gehalt der Mischung an Öl von 60 E		E	Gehalt der Mischung an Öl von 60 E		E	Gehalt der Mischung an Öl von 60 E	
	Vol.-%	Differenz f. je 0,01 E		Vol.-%	Differenz f. je 0,01 E		Vol.-%	Differenz f. je 0,01 E
1,50	0,0	1,40	3,70	51,9	0,07	14,0	79,3	0,012
1,55	7,0	1,00	3,80	52,6	0,07	15,0	80,4	0,011
1,60	12,0	0,80	3,90	53,3	0,070	16,0	81,5	0,011
1,65	16,0	0,64	4,0	54,0	0,070	17,0	82,5	0,010
1,70	19,2	0,52	4,1	54,7	0,070	18,0	83,4	0,009
1,75	21,8	0,44	4,2	55,4	0,070	19,0	84,2	0,008
1,80	24,0	0,40	4,3	56,1	0,070	20	85,0	0,0080
1,85	26,0	0,38	4,4	56,8	0,060	22	86,5	0,0075
1,90	27,9	0,34	4,5	57,4	0,050	24	87,8	0,0065
1,95	29,6	0,26	4,6	57,9	0,050	26	89,0	0,0060
2,00	30,9	0,19	4,7	58,4	0,050	28	90,1	0,0055
2,10	32,8	0,18	4,8	58,9	0,050	30	91,1	0,0050
2,20	34,6	0,17	4,9	59,4	0,040	32	92,1	0,0050
2,30	36,3	0,16	5,0	59,8	0,038	34	93,0	0,0045
2,40	37,9	0,15	5,5	61,8	0,032	36	93,8	0,0040
2,50	39,4	0,14	6,0	63,7	0,028	38	94,6	0,0040
2,60	40,8	0,13	6,5	65,3	0,026	40	95,3	0,0035
2,70	42,1	0,12	7,0	66,7	0,024	42	95,9	0,0030
2,80	43,3	0,11	7,5	68,0	0,024	44	96,5	0,0030
2,90	44,4	0,11	8,0	69,3	0,024	46	97,0	0,0025
3,00	45,5	0,11	8,5	70,5	0,020	48	97,5	0,0025
3,10	46,6	0,10	9,0	71,7	0,018	50	98,0	0,0025
3,20	47,6	0,10	9,5	72,7	0,016	52	98,4	0,0020
3,30	48,6	0,09	10,0	73,6	0,014	54	98,8	0,0020
3,40	49,5	0,09	11,0	75,2		56	99,2	0,0020
3,50	50,4	0,08	12,0	76,7		58	99,6	0,0020
3,60	51,2		13,0	78,1		60	100,0	0,0020

Arrhenius: Ztschr. physikal. Chem. **1**, 285 (1887).

Lederer: l. c. S. 330. ³ Molin: Chem.-Ztg. **38**, 857 (1914).

Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlagen usw., 2. Aufl., S. 117.

Jedes Öl mit einer Viscosität zwischen 1,5 *E* und 60 *E* kann man als Mischung aus den beiden Ölen von 1,5 *E* (Öl A) und 60 *E* (Öl B) betrachten; will man z. B. aus 2 Ölen von 5,0 *E* (Öl 1) und 15,0 *E* (Öl 2) eine Mischung von 10,0 *E* (Öl 3) herstellen, so rechnet man folgendermaßen:

Öl 1	entspricht	einer	Mischung	aus	A	und	B	mit	59,8%	(Gehalt	an	Öl	B
„ 2	„	„	„	„	A	„	B	„	80,4%	„	„	„	B
„ 3	„	„	„	„	A	„	B	„	73,6%	„	„	„	B

Zur Herstellung des Öles 3 sind demnach $80,4 - 73,6 = 6,8$ Vol. Öl 1 und $73,6 - 59,8 = 13,8$ Vol. Öl 2 zu mischen.

Für Mischungen aus Mineralölen und fetten Ölen gelten andere, noch nicht näher untersuchte Beziehungen.

Eine andere empirisch aufgestellte Tabelle zur Berechnung der Viscositäten von Ölmischungen, die auch für Mischungen von Mineralölen mit fetten Ölen brauchbar sein soll, gibt E. Kadmer¹ an.

Zweck der Prüfung. Bei Schmierölen (s. diese, S. 322) stellt die Viscosität eine der wichtigsten Gebrauchseigenschaften dar. Die im Einzelfall zu wählende Viscosität richtet sich nach den besonderen Erfordernissen (s. Tabelle 75f., S. 343f., Lieferbedingungen für Schmieröle).

Weiterhin ist die Zähigkeit z. B. beim Pumpen von Ölen durch Rohrleitungen bestimmend für den zu wählenden Rohrdurchmesser und den anzuwendenden Druck. Leuchtpetroleum muß zum genügend schnellen Aufstieg im Docht hinreichend dünnflüssig sein. Bei frischen, noch nicht durch längeres Lagern veränderten fetten Ölen und flüssigen Wachsen (s. Tab. 172f., S. 786f.) ist die Zähigkeit bis zu einem gewissen Grade als Kennzahl zur Identifizierung verwertbar.

Bestimmung². Zur exakten Messung der Viscosität benutzt man im wesentlichen drei auf verschiedenen Prinzipien beruhende Verfahren: 1. Messung der Geschwindigkeit, mit der ein Öl unter einem bestimmten Druck durch eine enge Röhre fließt, 2. Messung der Geschwindigkeit, mit der ein bestimmter geformter Fallkörper unter Einwirkung der Schwerkraft in dem Öl absinkt, 3. Messung des Drehmoments, welches von einem mit Öl gefüllten rotierenden Hohlkörper (Zylinder oder Kegel) auf einen konzentrisch darin angeordneten Zylinder bzw. Kegel durch das Öl übertragen wird³.

Die Rotationsviscosimeter (z. B. von Marschall⁴) haben bisher wohl wegen ihrer Kostspieligkeit — trotz mancher Vorzüge nur geringen Eingang in die Technik gefunden; Kugel- und Zylinderfallapparate⁵ werden

¹ E. Kadmer: Chem.-Ztg. 54, 871 (1930). ² Vgl. Normblatt DIN-DVM 3655.

³ Von seltener angewandten, auf anderen Prinzipien beruhenden Methoden seien erwähnt: das Viscosimeter von Michell; The Engineer (London) 134, 532 (1922), bei welchem man eine Stahlkugel von 1" Ø von unten in ein mit einigen Tropfen Öl benetztes, genau zur Kugel passendes Hohlkugelsegment eindrückt, dann den Apparat hebt und die Zeit bis zum Abfallen der Kugel mißt, und das „Pendel-Viscosimeter“ der Deutschen Reichsbahngesellschaft, bei welchem die Viscosität des Öles aus der Dämpfung eines im Öl schwingenden Pendels berechnet wird; s. Albrecht und Wolff: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 71, 1299 (1927).

⁴ B. Marschall: Ber. Intern. Congr. Materialprüf. Techn. Amsterdam 2, 415 (1927). Über weitere Rotationsviscosimeter von Couette, Hatschek, Searle u. a. vgl. Hatschek: Viskosität der Flüssigkeiten, S. 49f.

⁵ Kugelfallapparate von Stange, Tausz, Fischer (S. 913) u. a., Zylinderapparat von Lawaczek (S. 36). Auf die ziemlich komplizierten theoretischen Grundlagen dieser Verfahren, die zudem noch verschieden sind, je nachdem es

in mäßigem Umfange, besonders für sehr viscoese Flüssigkeiten (Standöle, Lacke u. ä.) verwendet; die allermeisten technischen Viscosimeter beruhen aber auf dem zuerst genannten Prinzip.

Diesen Messungen liegt das Gesetz von Poiseuille¹

$$\eta = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l}$$

zugrunde [r Radius, l Länge einer von dem Öl durchflossenen Capillare (in cm), v (in cem) das in der Zeit t (in sec) ausgeflossene Volumen, p Druckdifferenz an den Enden des Rohres in dyn/qcm].

Die Formel gilt jedoch nur bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten, d. h. wenn entweder die Capillare so eng und so lang oder die Flüssigkeit so viscos ist, daß die von der ausströmenden Flüssigkeit mitgeführte kinetische Energie gegenüber der zur Überwindung der Reibung verbrauchten Energie zu vernachlässigen ist. Die auf den technischen, sämtlich mit verhältnismäßig weiten (1,5—2,9 mm Ø und kurzen (9—20 mm) Ausflußröhrchen versehenen Viscosimetern bestimmten relativen Viscositäten (sog. Englergrad usw.) geben daher, wie zuerst von Ubbelohde² hervorgehoben wurde, bei dünnen Flüssigkeiten die wahren Viscositätsverhältnisse auch nicht annähernd richtig wieder. Z. B. verhalten sich bei Äthyläther und Wasser die absoluten Zähigkeiten bei 20° etwa wie 1 : 4, die Englergrade wie 1 : 1,16.

Da die direkte Bestimmung der absoluten Zähigkeit $[\eta]$ eine komplizierte Apparatur erfordert, bestimmt man die Zähigkeit für technische Zwecke stets indirekt, indem man die Fließzeit des zu untersuchenden Öles auf einem bestimmten Viscosimeter mit derjenigen des gleichen Volumens Wasser (bzw. einer anderen Eichflüssigkeit von bekannter Zähigkeit, z. B. Anilin oder Rohrzuckerlösung) vergleicht und dann im Bedarfsfall die absolute Zähigkeit mit Hilfe der bekannten absoluten Zähigkeit des Wassers usw. berechnet (Berechnung s. bei den betreffenden Apparaten). Tabellen der Zähigkeiten von Eichflüssigkeiten s. im Anhang, S. 984.

Leichte Schmieröle, Eismaschinenöle, Transformatorenöle sind nach den deutschen „Richtlinien“ bei 20°, Dampfzylinderöle bei 100°, alle übrigen Schmieröle bei 50° zu prüfen.

In Amerika werden Viscositäten von Schmierölen mit dem Saybolt-Universal-Viscosimeter (s. S. 29) bei 100° F (37,8° C), 130° F (54,4° C) oder 210° F (98,9° C), von Heizölen mit dem Saybolt-Furol-Viscosimeter bei 122° F (50° C) bestimmt. Für Benzin und Leuchtpetroleum benutzt man in USA. das Saybolt-Thermo-Viscometer (s. S. 229).

a) Capillarviscosimeter.

α) Ostwald-Viscosimeter.

Die Grundform der zahlreichen verschiedenen Capillarviscosimeter ist die von W. Ostwald eingeführte: Ein U-förmiges Rohr, dessen einer Schenkel eine kugelförmige Erweiterung und darunter eine 10—12 cm lange capillare Verengung

sich um einen zylindrischen oder kugelförmigen Fallkörper und um ein enges Fallrohr oder eine unendlich ausgedehnte Flüssigkeit handelt, kann hier nicht näher eingegangen werden. Nähere Angaben über die Fallformeln von G. G. Stokes: Trans. Cambridge Philos. Soc. 9, 8 (1851), und Ladenburg: Ann. Physik [4] 22, 287 (1907), s. B. E. Hatschek: l. c. Da alle Fallapparate nur in solchen Meßbereichen verwendet werden, in welchen die Fallgeschwindigkeit der Zähigkeit umgekehrt proportional ist, so braucht man in der Praxis immer nur den Proportionalitätsfaktor (eine Apparatkonstante) durch Eichung mit einer Flüssigkeit von bekannter Zähigkeit zu ermitteln.

¹ Poiseuille: Mém. Acad. Roy. Sci., Inst. de France 9, 433 (1846); s. auch Poggendorffs Ann. 58, 424 (1843). Die Gesetzmäßigkeiten wurden teilweise schon vor Poiseuille von Hagen: ebenda 46, 423 (1839), erkannt.

² Ubbelohde: Petroleum 7, 773, 882, 938 (1912).

besitzt, während der andere Schenkel im ganzen bedeutend weiter gehalten und dicht über der unteren Biegung noch stärker kugelförmig aufgeblasen ist. Man füllt eine genau bestimmte Flüssigkeitsmenge in das weitere Rohr ein, saugt sie im engeren Schenkel bis über die Kugel empor, läßt sie hierauf unter Wirkung der Schwerkraft zurückfließen und mißt die Zeit, in welcher die Kugel sich entleert. Das genaue Ausflußvolumen wird durch zwei dicht oberhalb und unterhalb der Kugel befindliche Marken begrenzt. Bei genügend kleiner Strömungsgeschwindigkeit (s. o.) sind die kinematischen Viscositäten der verschiedenen Flüssigkeiten den Ausflußzeiten proportional, so daß ν auf Grund einer Eichung des Instrumentes mit Wasser oder einer anderen Standardflüssigkeit direkt zu berechnen ist.

In England¹ ist für die Bestimmung absoluter Zähigkeiten die Benutzung des Ostwaldschen Viscosimeters offiziell eingeführt. Man benutzt einen Satz von 4 Instrumenten mit verschiedenen weiten Capillaren (für Flüssigkeiten verschiedener Zähigkeit); alle Dimensionen sind genau festgelegt.

Auch in Frankreich wird ein Viscosimeter des Ostwald-Typs, dasjenige von Baume und Vigneron², in großem Umfange in der Öluntersuchung benutzt.

In der deutschen Ölindustrie verwendet man statt der zerbrechlichen (dafür allerdings auch billigen) Glasviscosimeter für Messungen der kinematischen Zähigkeit mehr den stabileren Vogel-Ossag-Apparat (S. 18).

β) Doppelkugel-Viscosimeter Ubbelohde-Holde³.

Der Apparat gestattet die exakte Bestimmung der absoluten dynamischen Zähigkeit mit kleinen Flüssigkeitsmengen (10 cem) und — wie alle Capillarviscosimeter — auch bei sehr dünnflüssigen Ölen, da man durch Wahl einer genügend engen Capillare stets für Erfüllung der Voraussetzungen des Poiseuilleschen Gesetzes (s. o.) sorgen kann.

Er besteht aus der gläsernen Capillare nach Ubbelohde (Abb. 10), dem Thermostaten D (2—3 l fassendes Becherglas mit Wasser, Thermometer und Rührer) und einer Einrichtung ABC zur Erzeugung eines konstanten Überdruckes von 600 mm Wassersäule (s. Abb. 11). Die Ubbelohde-Capillare besitzt gegenüber der Ostwaldschen den Vorzug, daß der Einfluß des spez. Gew. des Öles auf den Druck p ausgeschaltet ist, weil die Niveaudifferenz cd_1 zu Beginn des Versuches dieselbe ist wie c_1d zu Ende des Versuches.

Prinzip des Verfahrens. Auf das in der Capillare ap (Abb. 11) befindliche Öl läßt man bei o einen konstanten Luftdruck (Wassersäule von 600 mm) durch die Druckvorrichtung AB einwirken und preßt dadurch das Öl durch den an cd (Abb. 10) sich anschließenden capillaren Teil; die Geschwindigkeit des durchfließenden Öles ergibt sich aus der Zeit, in welcher die Kugel e sich von der Marke c_1 bis c_1 füllt. Der Kontrollversuch kann bei dünnflüssigen Ölen, bei welchen man die in der Kugel g hängenbleibende Ölmenge nach einer Wartezeit von einigen Minuten vernachlässigen darf, durch Umschalten des Gummischlauchs von o nach p ausgeführt werden, indem man das Öl aus dem Gefäß e nach g zurückdrückt und die Zeit mißt, in welcher sich g von d bis c füllt. Bei dickflüssigen Ölen muß man

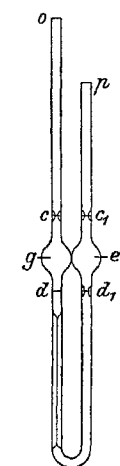


Abb. 10.
Capillare nach
Ubbelohde.

zum Kontrollversuch das Rohr vorher erwärmen oder reinigen⁴. Division der gefundenen Fließzeit durch den Eichwert der Capillare (Fließzeit des gleichen

¹ British Engineering Standards Association, Standardmethode Nr. 188-1929.

² Baume u. Vigneron: Ann. Chim. analyt. Chim. appl. [2] 1, 379 (1 Hersteller: Société du verre Pyrex, Paris, 12ème, Rue Fabre d'Églantine 8.

³ Zu beziehen von Dr. H. Göckel, Berlin NW 6, Luisenstraße 21.

⁴ Nach Ubbelohde (Privatmitt.) ist die bei der Beendigung der M in der Kugel hängenbleibende Ölmenge bei dick- oder dünnflüssigen Ölen

Volumens Wasser von 20,2° unter dem gleichen Druck) ergibt die absolute Viscosität des Öles in Centipoisen.

Eichung der Capillaren. Um der wechselnden Viscosität der Schmieröle usw. Rechnung zu tragen, benutzt man nach I. Traube¹ mehrere, verschieden weite Capillaren, z. B. 3—5. Die engsten derselben eicht man direkt durch Bestimmung der Fließzeit von Wasser bei 20,2°; die weiteren Capillaren, bei denen die Fließzeit von Wasser zu kurz (< 50 sec) und die Messung infolgedessen (auch wegen der bei der größeren Strömungsgeschwindigkeit auftretenden Abweichungen vom Poiseuilleschen Gesetz) zu ungenau wäre, eicht man indirekt durch Ermittlung der Fließzeiten verschiedener, mit steigender Weite der Capillare stufenweise zähflüssiger gewählter Öle.

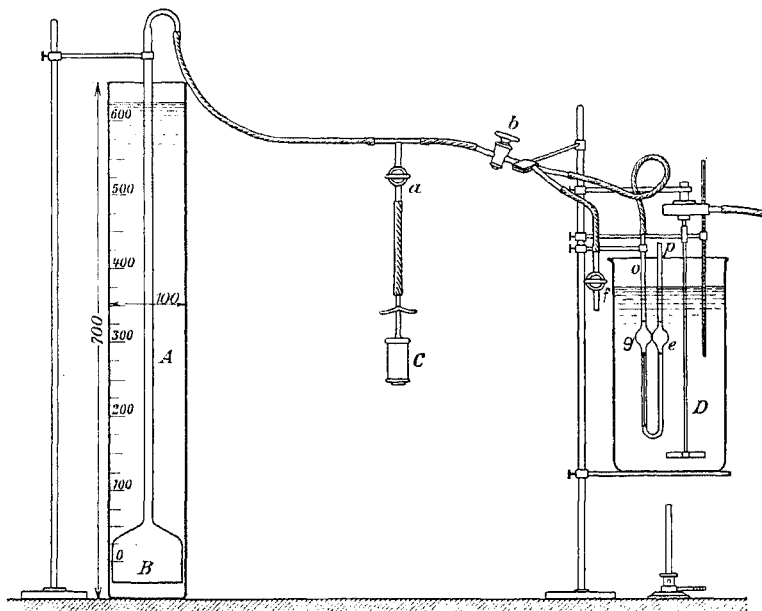


Abb. 11. Doppelkugel-Viscosimeter Ubbelohde-Holde.

Zweckmäßig benutzt man Capillaren, deren Eichwerte eine geometrische Reihe bilden, z. B. 1 sec, 4 sec, 16 sec und 64 sec oder etwa 0,5 sec, 2,5 sec, 12,5 sec und 62,5 sec.

Einstellung des Druckes. Zunächst stellt man mittels des Handgebläses C bei geöffnetem Hahn a und geschlossenem Hahn b den Druck in dem umgekehrt aufgestellten Büchnertrichter B in dem mit Wasser gefüllten Zylinder A auf 600 mm Wassersäule ein (an der Millimeterteilung auf Zylinder A abzulesen) und schließt Hahn a. Während des Überfließens des Öles von einer Kugel zur anderen bleibt der Druck von 600 mm praktisch konstant, weil das Wasserniveau in B wegen des großen Querschnittes beim Fließen des Öles in der Capillare nur um 0,75—1 mm sinkt.

Füllen und Temperieren der Capillare. Man taucht das Ende o der Capillare in das in einem Schälchen befindliche, zur Entfernung mechanischer

gleich groß. Er empfiehlt daher, statt der Füllung der leeren Kugel die Entleerung der gefüllten Kugel mit der Stoppuhr zu verfolgen, weil man dann bei Wiederholungsversuchen von der Viscosität des Öles unabhängig würde.

¹ I. Traube: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 31, 251 (1887).

Verunreinigungen nötigenfalls filtrierte Öl und saugt bei p so lange, bis das Öl den Schenkel o bis zur Biegung von p erfüllt.

Dann kehrt man die Capillare um und läßt das Öl in dem Schenkel o bis zur Marke c absinken, wobei es in dem Schenkel p gleichzeitig die Marke d_1 erreichen soll; nötigenfalls sorgt man durch Nachfüllen oder Absaugen von Öl mittels einer bei o eingeführten Capillarpipette für richtige Auffüllung. Hierauf befestigt man die Capillare mittels Gummischlauches an dem mit den geschlossenen Hähnen b und f versehenen T-Stück, saugt das Öl unter vorübergehendem Öffnen des Hahnes f bis etwas über die Marke c zurück und läßt nun die Capillare mit dem Öl in dem Thermostaten D die Versuchstemperatur annehmen.

Die Temperatur des Bades wird durch den Brenner, das Rührwerk und durch Zugießen von kaltem oder warmem Wasser geregelt. Bei hohen Temperaturen (über 100°) dient als Badflüssigkeit verdünntes Glycerin.

Messung der Fließzeit. Man öffnet den Hahn b , mißt an einer Stoppuhr die Zeit, in welcher das Öl die Kugel e von d_1 bis c_1 füllt, schließt nach dem Stoppen der Uhr den Hahn b und öffnet Hahn f . Zur Wiederholung des Versuches befestigt man den Gummischlauch an dem Ende p der Capillare, schließt den Hahn f , stellt den Druck wieder auf 600 mm ein, öffnet b und wiederholt den Versuch unter Messen der Zeit, in welcher sich Kugel g von d bis c füllt.

Berechnung. Die Berechnung von η aus der Fließzeit des Öles und dem Eichwert der Capillare ist oben angegeben.

Berechnung des Englergrades aus der absoluten Viscosität und dem spez. Gew. des Öles siehe Tabelle 3, S. 25.

Prüfmenge: 10—15 cem. Meßgenauigkeit: $\pm 1\%$.

γ) Vogel-Ossag-Viscosimeter¹.

Dieses Instrument (Abb. 12) stellt ein Capillarviscosimeter dar, welches, wie das Ubbelohdesche, nur kleine Ölmengen (15 cem) erfordert und auch bei sehr kleinen Viscositäten genaue Messungen gestattet, dabei aber durch stabilere Konstruktion den Anforderungen der Technik besser angepaßt ist. Es wird daher in großem Umfange benutzt. Wegen der etwas umständlichen Füllung und Reinigung des Apparates eignet er sich allerdings wie auch das Ubbelohde-Viscosimeter — besser zu wiederholten Messungen des gleichen Öles bei gleichen oder verschiedenen (steigenden) Temperaturen (Aufnahme von Viscositätskurven) als zu den im Betriebe häufig verlangten Messungen verschiedener Öle hintereinander bei gleicher Temperatur (z. B. 50°), welche bequemer mit Apparaten des Engler-Typs (s. u.) auszuführen sind.

Unter Hinweis auf die dem Instrument beigegebene ausführliche Gebrauchsanweisung sei hier nur Folgendes hervorgehoben:

Man kann das Öl in der Capillare entweder unter seinem eigenen Gewicht absinken oder unter einem künstlichen Überdruck (wie beim Ubbelohde-Viscosimeter) aufsteigen lassen. Im ersten Falle ist die ermittelte Fließzeit direkt proportional der kinematischen Viscosität (η/d), im zweiten Falle der dynamischen Viscosität (η).

Gewöhnlich wird das nach der Vorschrift in das Gefäß t eingefüllte und auf die gewünschte Temperatur eingestellte Öl mittels der Glaspumpe p in die Kugel k gesaugt, worauf man es unter seinem eigenen Gewicht wieder zurückfließen läßt und die Fließzeit zwischen der oberen Marke M_1 und der unteren Marke M_2 mißt. Durch Multiplikation dieser Zeit (sec) mit dem auf der Capillare verzeichneten Eichwert k erhält man das Hundertfache der kinematischen Viscosität $V_k \cdot 100$, woraus mit Hilfe einer Tabelle die Englergrade usw. berechnet werden können. Für Öle verschiedener Viscositäten werden mehrere verschieden weite Capillaren (z. B. $k = 0,1, 0,35$ und $1,0$) benutzt. Die Konstanten k gelten nur für Öle und Flüssigkeiten mit ähnlicher Oberflächenspannung. Nach der Gebrauchsanweisung

¹ Zu beziehen von Sommer & Runge, Berlin-Friedenau. Der Apparat ist bei der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zur Eichung zugelassen.

sind die Capillaren so zu wählen, daß die Fließzeit mindestens 25 sec beträgt. Diese Festsetzung genügt aber bei den engeren Capillaren nicht, um die Hagenbach-Couettesche Korrektur wegen der Bewegungsenergie der strömenden Flüssigkeit (vgl. S. 24) vollständig überflüssig zu machen. Soll diese Korrektur

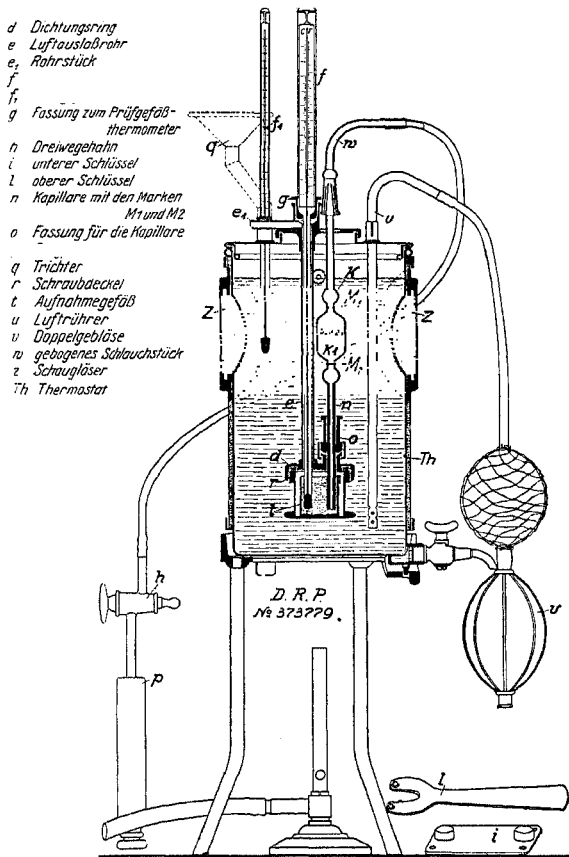


Abb. 12. Vogel-Ossag-Viscosimeter.

nicht mehr als 1% betragen, so sind die Mindestfließzeiten t_m von der Konstante k wie folgt abhängig zu machen¹: für $k = 1$: $t_m = 19$ sec; für $k = 0,1$: $t_m = 60$ sec; für $k = 0,01$: $t_m = 190$ sec.

Zur direkten Bestimmung der dynamischen Viscosität verbindet man das Rohr e_1 mit einer Einrichtung zur Erzeugung eines konstanten Überdrucks, z. B. dem Druckerzeuger AB (Abb. 11), läßt das Öl unter dem Überdruck (600 mm Wassersäule) aus dem Gefäß t in der sauberen, trockenen Capillare aufsteigen und mißt die Fließzeit von M_2 bis M_1 . Diese Zeit, mit der ebenfalls auf der Capillare vermerkten Zahl c multipliziert, ergibt unmittelbar die Viscosität in Centipoisen.

¹ Briefl. Mitt. von S. Erk (Physik.-Techn. Reichsanstalt) an W. H. Herschel (Bureau of Standards, Washington) vom 5. 1. 1932; vgl. auch L. Ubbelohde: Druckschrift der Internat. Petrol.-Komm. Nr. 18810 S. 14/15 (1933).

Dieses Verfahren kann für beliebige Flüssigkeiten verwendet werden, deren spez. Gew. zwischen 0,85 und 0,95 liegt. Die Mindestfließzeiten sind von c in gleicher Weise abhängig, wie oben für k angegeben. Besonders dunkle und zähflüssige Öle lassen sich nur nach dem zweiten Verfahren genügend exakt prüfen. Das Verfahren ist aber an sich, wegen der Vernachlässigung der Einflüsse des spez. Gew. in den angegebenen Grenzen, weniger genau als das erste.

Prüfmenge: 15 cm.

Genauigkeit der Ergebnisse: $\pm 2\%$ für absolute, $\pm 1\%$ für relative Messungen.

δ Ubbelohde-Viscosimeter mit „hängendem Niveau“¹.

Nach Ubbelohde leidet die Genauigkeit aller bisher gebräuchlichen Capillarviscosimeter darunter, daß die richtige Einstellung der für die wirk-same Druckhöhe maßgebenden Flüssigkeitsniveaus entweder sehr schwierig oder — infolge von Capillaritätseinflüssen — überhaupt nicht möglich ist. Das von Ubbelohde neuerdings konstruierte Viscosimeter mit „hängendem Niveau“² soll sich dagegen durch automatische, fehlerfreie, von der Ober-flächenspannung völlig unabhängige Niveaueinstellung auszeichnen. Die Handhabung des Instrumentes soll demgemäß sehr bequem, die Reproduzier-barkeit der Ergebnisse besser als bei jedem anderen Capillariviscosimeter sein³.

Die Fehler wegen der Bewegungsenergie der strömenden Flüssigkeit (S. 24) werden durch eine Korrektionstabelle vollkommen

b) Technische Viscosimeter.

α) Engler-Viscosimeter (in Deutschland, Deutschösterreich, Ungarn, Polen, Tschechoslowakei und Rußland Normal-apparat).

Vom Engler-Apparat bestehen verschiedene Typen, die aber in den Grundabmessungen des Ausflußgefäßes und Ausflußröhrchens überein-stimmen, sich also nur in der Anordnung der Heizbäder usw. voneinander unterscheiden. Abb. 13 zeigt die von Holde eingeführte Anordnung des Engler-Apparates mit geschlossenem Heizbad B , welches Arbeiten bis zu 100° mit Wasser als Badflüssigkeit gestattet. Größere Verbreitung besitzen die Apparate mit offenem Heizbad und Rührer, bei welchen für Tempera-turen von 100° und darüber meist Mineralöle als Badflüssigkeit verwendet werden. Hierbei können aber leicht Überhitzungen des Ausflußröhrchens stattfinden. Als Maß der Zähigkeit (Englergrad) gilt der Quotient aus der Ausflußzeit von 200 cem Öl bei der Versuchstemperatur und derjenigen von 200 cem Wasser von 20° .

Die vorgeschriebenen Dimensionen¹ des Ölgefäßes und des Ausfluß-röhrchens zeigt Abb. 14.

Das Ausflußröhrchen besteht aus Nickel, wird aber gelegentlich auf Wunsch auch aus Platin hergestellt. Die Innenwand des Röhrchens muß glatt und darf nicht wellig sein. Das Viscosimetergefäß ist innen

¹ Ubbelohde: Druckschrift der Internat. Petroleum-Kommission Nr. 18810 (1933); Petroleum 29, Nr. 23 (1933).

² Hersteller: Sommer & Runge, Berlin-Friedenau.

³ Da die Arbeit von Ubbelohde erst während der Drucklegung dieses Buches erschien und somit eine kritische Stellungnahme zu dem neuen, anscheinend aber sehr wichtigen Apparat noch nicht möglich ist, sei bezüglich der Einzelheiten auf die angeführte Originalarbeit von Ubbelohde verwiesen.

⁴ Chem.-Ztg. 31, 441 (1907).

Ausflußzeit von 200 cem Wasser bei 20° (Eichwert).

Dieser Wert ist von Zeit zu Zeit (etwa alle 6 Monate), insbesondere bei etwaigen Störungen, zu kontrollieren.

Das innere Gefäß und das Ausflußröhrchen werden mit Äthyläther oder Petroläther, dann wiederholt mit Alkohol und zuletzt mit destilliertem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Der Verschlußstift für die Wassereichungen darf nur zur Prüfung des Apparates mit Wasser dienen und nicht mit Öl in Berührung kommen. Man füllt das innere Gefäß bis über die Markenspitzen mit destilliertem Wasser von 20° und stellt hierauf durch Lüften des Verschlußstiftes die Wasseroberfläche genau auf die Markenspitzen ein, die durch Regulieren der Stellschrauben am Untersatz des Apparates in eine Horizontalebene zu bringen sind.

Hierbei wird das Ausflußröhrchen ganz mit Wasser gefüllt und die Fläche der unteren Mündung benetzt, so daß ein Tropfen hängen bleibt, der die ganze Fläche bedeckt. Nun setzt man einen der zugehörigen trockenen, auf Einguß¹ geeichten Meßkolben von 200 cem Inhalt (bis zur Marke! Gesamt Fassungsvermögen mindestens 260 cem, Höhe nicht über 23 cm) unter das Ausflußröhrchen und bestimmt mittels einer Stoppuhr bei völlig ruhiger Wasseroberfläche die Ausflußzeit von 200 cem Wasser. Der Versuch ist mehrfach in einem nicht zu warmen Raum zu wiederholen. Wenn drei, höchstens 0,4 sec

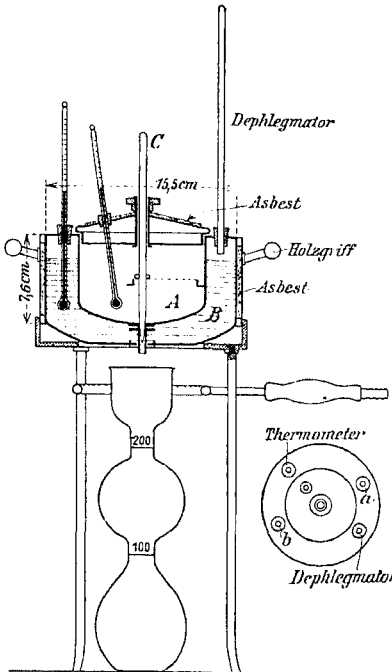


Abb. 13. Viscosimeter Engler-Holde.

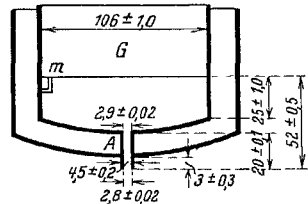


Abb. 14. Abmessungen des Engler-Viscosimeters.

voneinander abweichende Ergebnisse vorliegen und die Werte nicht fortschreitend abnehmen, gilt die erste Versuchsreihe als beendet.

Nach nochmaliger Reinigung des Apparates wird die Versuchsreihe bis zur Erzielung konstanter Ausflußzeiten wiederholt. Der aus den letzten 6 Ergebnissen gebildete, auf 0,2 sec abgerundete Eichwert muß bei richtig gebauten Apparaten zwischen 50 und 52 sec liegen.

Die in ganze Grade geteilten Thermometer müssen nach den Prüfungsbestimmungen für Thermometer vom 25. Januar 1898² auf Anzeigen korrigierter Temperaturen bei 9 cm Eintauchtiefe und 25° mittlerer Fadentemperatur geprüft sein.

Ausflußzeit der Öle.

Helle Öle, die mechanische Verunreinigungen enthalten, und alle dunklen Öle sind vor der Einfüllung durch ein Sieb von 0,3 mm Maschenweite zu gießen,

¹ Erk: Chem.-Ztg. 52, 897 (1928).

² Zentralblatt für das Deutsche Reich Nr. 6 vom 11. 2. 1898.

dickflüssige Öle nach schwacher Anwärkung. Wasserhaltige Öle sind vor dem Versuch durch Schütteln mit Chlorecalcium in der Wärme und Filtration zu entwässern.

Zunächst stellt man das Wasserbad *B* auf die Versuchstemperatur ein, und zwar für Versuche bei 50° auf etwa 50 $\frac{1}{4}$ °, für Versuche bei 100° auf etwa 101°, ebenso bringt man das Öl zwecks schnelleren Arbeitens möglichst schon vor dem Einfüllen ungefähr auf die Versuchstemperatur. Nach Einfüllen des Öles bis etwas über die Markenspitzen reguliert man die Temperatur genau, stellt das Ölniveau durch Lüften des Verschlusstiftes auf die Markenspitzen ein¹ und schließt den Deckel des Ölgefäßes. Das Niveau der Badflüssigkeit muß mindestens 1 cm höher stehen als das Ölniveau. Einblasen von Luft durch ein Kranzrohr mittels einer Handpumpe aus Metall befördert den Temperatenausgleich² im Wasserbad. Wenn Öl- und Badthermometer mindestens 1 min lang übereinstimmend die richtige Versuchstemperatur angezeigt haben, mißt man wie oben die Ausflußzeit von 200 ccm Öl. Während des Ausfließens hält man die Badtemperatur durch Erwärmung oder durch Zugießen von kaltem Wasser konstant³. Scheinbares Sinken der Öltemperatur gegen Ende des Versuches ist — richtige und konstante Badtemperatur vorausgesetzt — nicht zu berücksichtigen, da das Ölthermometer dann nicht mehr ganz von Öl bedeckt ist⁴.

Bei Temperaturen bis 100° benutzt man als Heizflüssigkeit destilliertes Wasser, bei noch höherer Temperatur Xylol, Anilin, Glycerin usw., sowie einen hartgeföleten Apparat.

Der Englergrad wird in der S. 20 angegebenen Weise aus Fließzeit des Öles und Eichwert des Apparates berechnet; er kann auch direkt aus den von Ubbelohde berechneten „Tabellen zum Englerschen Viscosimeter“⁵ entnommen werden.

Prüfmenge: 260 ccm⁶.

Meßgenauigkeit. Bei kleinen Viscositäten und dementsprechend kurzer Versuchsdauer $\pm 1\%$, bei höheren Viscositäten, also bei langer Versuchsdauer, infolge kaum vermeidbarer Temperaturschwankungen bis $\pm 3\%$.

Eine in der Versuchsvorschrift nicht berücksichtigte kleine Fehlerquelle liegt darin, daß der Inhalt des bei 20° geeichten Meßkolbens z. B. bei 100° von 200 auf 200,4 ccm zunimmt; dieser Fehler wird ungefähr dadurch kompensiert, daß bei der höheren Temperatur sich auch das Röhren

¹ Zur Vereinfachung der Niveaueinstellung empfiehlt Ubbelohde; Erdöl u. Teer 9, 123 (1933), statt des gewöhnlichen Verschlusstiftes einen „Überlaufstift“ zu verwenden, d. h. einen Kugelvverschlußstift, der vom untersten Ende der Kugel an in der Achse durchbohrt ist und in der Höhe, auf welche das Flüssigkeitsniveau sich einstellen soll, eine oben offene, mit der Durchbohrung kommunizierende Schale trägt. Der Ölüberschuß fließt so von selbst durch den hohlen Stift und das Auslaßrohr des Viscosimeters ab. Den Überlauf am Rande des Apparats — wie beim Vogel-Ossag-, Holde- oder Saybolt-Viscosimeter — anzubringen, ist nach Ubbelohde beim Engler-Apparat unzweckmäßig, weil bei diesem Apparat infolge seines breiten Querschnittes die geringste Abweichung von der senkrechten Aufstellung die Niveaueinstellung merklich beeinflussen würde. Für die Eichung des Viscosimeters mit Wasser ist der Überlaufstift wegen der hohen Oberflächenspannung des Wassers nicht zu verwenden. Hersteller: Sommer & Runge, Berlin-Friedenau.

² Bei dem von László verbesserten Engler-Viscosimeter (Hersteller: E. Dittmar & Vierth, Hamburg 15) wird die Temperaturregulierung durch ein doppelreihiges Radiatorensystem erleichtert.

³ Bei Apparaten mit offenem Bad z. B. durch Umrühren mit einem Tauchsieder oder einem mit kaltem Wasser gefüllten Reagensglas (Briefl. Vorschlag von E. U. G. Ernst, Kopenhagen). ⁴ Schlüter: Chem.-Ztg. 51, 585 (1927).

⁵ 3. Aufl. Leipzig: S. Hirzel 1930.

⁶ Ein Engler-Viscosimeter von den richtigen Abmessungen faßt bis zu den Markenspitzen nicht, wie oft angegeben, 240, sondern 252 ccm. Die Diff erklärt sich daraus, daß für das in der Tat 240 ccm fassende ursprüngliche meter von Engler selbst etwas andere Maße vorgeschrieben waren als d angegeben (z. B. Höhe des zylindrischen Gefäßes 24 statt 25 mm); vgl. 1 Enzyklopädie, 4. Aufl., Bd. 6, S. 2241—2242. 1898.

ausdehnt, wodurch die Auslaufzeit des richtigen Volumens etwas verkürzt wird. Eine wesentlich größere Fehlerquelle liegt darin, daß der Meßkolben mit dem aufgefangenen Öl nicht wie bei den Capillarviscosimetern (s. S. 15f.) bis zum Ende des Versuchs auf der Versuchstemperatur gehalten wird. Sinkt z. B. bei einem Versuch bei 100° die mittlere Temperatur des ausgeflossenen Öles auf 80°, was bei 5–10 min Versuchsdauer leicht möglich ist, so zieht sich das Öl bei einem Ausdehnungskoeffizienten von 0,0007 um 2,8 cem = 1,4% zusammen, es müssen also weitere 2,8 cem ausfließen, was wegen des geringen Druckes am Ende des Versuchs + 2% Fehler ausmacht. Für die Übereinstimmung zwischen Wiederholungsversuchen spielt dies allerdings nur bei großen Temperaturdifferenzen des Versuchsraumes und entsprechend verschiedener Abkühlung des ausgeflossenen Öles eine Rolle; dagegen muß sich der Fehler bei der Umrechnung auf absolute Zähigkeiten u. dgl. in vollem Umfang geltend machen.

Für genaue Messungen erscheint auch die übliche Einteilung der Thermometer in $\frac{1}{10}^{\circ}$ und Eichung unter Abrundung der Fehler auf $0,5^{\circ}$ unzureichend, da hierbei Fehler von $\pm 0,2^{\circ}$ vernachlässigt werden, obgleich solchen Temperaturdifferenzen deutlich meßbare Viscositätsunterschiede, z. B. bei Schmierölen ± 1 bis 2%, entsprechen.

Über Schwankungen der Resultate infolge Änderung der Zähigkeit mancher Öle durch Paraffin- oder Asphaltausscheidungen s. S. 323.

Abkürzung der Versuche.

Vierfacher Apparat. Zur gleichzeitigen Prüfung von 4 Ölen dient das 4fache Engler-Viscosimeter (nach A. Martens), welches 4 Englische Ausflußgefäße in einem großen Wasserbade enthält. Der große Inhalt der Wasserfüllung erleichtert gleichzeitig das Konstanthalten der Temperatur.

Kleinere Ausflußmenge. Bei viscosen Ölen ($E > 10$) kann man statt 200 cem nur 100 bzw. 50 oder 20 cem ausfließen lassen und aus den gefundenen Fließzeiten die Ausflußzeiten von 200 cem durch Multiplikation mit 2,329 bzw. 4,967 bzw. 12,85 berechnen¹.

Ausflußzeit bei kleinerer Anfangsfüllung.

Reicht die zur Verfügung stehende Ölmenge zur richtigen Füllung des Viscosimeters nicht aus, so kann man die Bestimmung, allerdings mit wesentlich größeren Fehlern, in der Weise ausführen, daß man eine bestimmte kleinere Menge (z. B. 45 cem) einfüllt und hiervon einen Teil (z. B. 20 cem) ausfließen läßt. Die Ausflußzeit ist dann durch Multiplikation mit entsprechenden Faktoren auf die normale Ausflußzeit von 200 cem umzurechnen. Solche — empirisch ermittelten² — Umrechnungskoeffizienten sind:

bei Anfangsauffüllung von . . .	25	45	45	50	60	120 cem
und Ausflußmenge von . . .	10	20	25	40	50	100 „
für die Ausflußzeit von 200 cem .	13	7,25	5,55	3,62	2,79	1,65

¹ Die von W. Bleyberg: Petroleum 24, 1416 (1928), auf theoretischer Grundlage berechneten Umrechnungsfaktoren [s. auch W. H. Herschel: USA.-Bureau of Standards, Technologic Paper, 1917, Nr. 100; 210, 230 (1922)] stimmen mit den früher von Holde empirisch ermittelten Faktoren $F_{100}^{200} = 2,353$ und $F_{50}^{200} = 5,03$ befriedigend überein. Aus den „Tabellen zum Englischen Viscosimeter“ von Ubbelohde, 3. Aufl., 1930, können auch die den Fließzeiten von 50 und 100 cem entsprechenden Englergrade direkt entnommen werden.

² Holde: Mitt. M.P.A. 17, 63 (1899); Gans: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 6, 221 (1899). Die innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen liegenden Abweichungen in den Maßen der verschiedenen Engler-Viscosimeter dürften bereits einen wesentlichen Einfluß auf diese Faktoren ausüben.

Das Probeöl wird am besten unter Berücksichtigung seines spezifischen Gewichts bei der Versuchstemperatur eingewogen, da Abmessen wegen der großen an den Wänden des Meßgefäßes hängenbleibenden Ölmengen zu ungenau wäre. Die Versuchstemperatur kann nur im Bad, nicht im Öl selbst kontrolliert werden, da bei den kleinen Ölmengen das innere Thermometer nicht in das Öl eintaucht.

Für genauere Bestimmungen wird bei Vorliegen nur kleiner Ölmengen besser das Capillarviscosimeter von Ubbelohde-Holde oder das Vogel-Ossag-Viscosimeter (s. S. 18) herangezogen. Dem gleichen Zweck dient das sog. „Zehntelgefäß“ zum Engler-Viscosimeter von Ubbelohde, welches in ein normales Engler-Viscosimeter eingeschraubt wird, etwa 25 ccm Öl faßt und für die Ausflußzeiten von 20 ccm Öl gegenüber der Fließzeit von 20 ccm Wasser von 20° (Eichwert) die gleichen Verhältnisse ergibt wie für die Fließzeiten von 200 ccm auf dem normalen Apparat.

Beziehungen zwischen Englergraden und absoluter

Wie S. 15 erwähnt, werden die Ausströmungsgeschwindigkeiten verschiedener Flüssigkeiten durch die kinetische Energie der ausströmenden Flüssigkeiten in verschiedenem Maße beeinflusst, so daß die kinematische Viscosität nicht — wie beim Vogel-Ossag-Viscosimeter — einfach proportional der Fließzeit bzw. dem Englergrad ist. Zur Ausschaltung des durch die kinetische Energie bedingten Fehlers wurde die Poiseuillesche Formel (S. 15) von Hagenbach¹ bzw. Couette² um ein unter dem Namen Hagenbach-Korrektur bekanntes Glied der Form $-b \cdot d/t$ (b = Apparatkonstante³, d = Dichte, t = Fließzeit) erweitert; die korrigierte Form lautet demnach — wenn der nur von den Dimensionen des Apparats abhängige Faktor $\pi pr^4/8vl = a$ gesetzt wird —:

$$\eta = a \cdot t - b \cdot d/t \text{ bzw. } \eta/d = v = a't - b/t.$$

Da E proportional t ist, so gilt auch $v = a''E - b'/E$. Ganz analoge Umrechnungsformeln wurden für die Apparate von Redwood (S. 30) und Saybolt (S. 29) aufgestellt.

Für den Engler-Apparat soll aber nach Erk⁴ nicht die von Ubbelohde⁵ zuerst aufgestellte, dieser Form entsprechende Umrechnungsformel

$$100v = 7,30E - 6,31/E,$$

sondern die Formel von H. Vogel⁶:

$$100v = E \cdot 7,6 \left(1 + \frac{1}{E^2}\right)$$

die beste Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung liefern.

¹ Hagenbach: Poggendorffs Ann. **109**, 385 (1860).

² Couette: Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 433 (1890).

³ Über die Ableitung der Hagenbach-Korrektur und die phys. Bedeutung von b s. Näheres bei Hatschek (S. 12, Fußnote 3), S. 19.

⁴ Erk: Zähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten usw., VDI-Forschung **1927**, Heft 288, 34.

⁵ Ubbelohde: Tabellen zum Englerschen Viscosimeter, S. 26. Leipzig: S. Hirzel 1907. Ubbelohde selbst rechnete nicht mit dem Wert v , sondern mit einem „Zähigkeitsfaktor“ Z , welcher das Verhältnis der gemessenen Viscosität zur Viscosität des Wassers bei 0° ausdrückte; die obige Formel ist aus der Originalformel durch entsprechende Umrechnung gebildet. Die etwa 4% betragende Differenz seines Umrechnungsfaktors (7,3) gegenüber dem nach Erk besser zutreffenden Faktor von Vogel (7,6) führt Ubbelohde (Privatmitt.) darauf zurück, daß er zu seinen Messungen ältere, noch nicht den jetzigen Vereinbarungen genau entsprechende Engler-Viscosimeter benutzte.

⁶ H. Vogel: Ztschr. angew. Chem. **35**, 561 (1922).

Nach obiger Formel hat Vogel folgende Tabelle zur Umrechnung von E in $\frac{\eta}{\sigma}$ aufgestellt:

Tabelle 3. Berechnung der kinematischen Viscosität ν aus den Englergraden nach Vogel.

E	$100 \nu = \frac{100 \eta}{d}$	E	$100 \nu = \frac{100 \eta}{d}$	E	$100 \nu = \frac{100 \eta}{d}$
1,00	1,00	1,90	10,7	3,60	26,1
1,05	1,40	2,00	11,8	3,80	27,7
1,10	1,80	2,10	12,8	4,00	29,3
1,15	2,30	2,20	13,8	4,20	30,9
1,20	2,80	2,30	14,8	4,40	32,5
1,25	3,30	2,40	15,7	4,60	34,1
1,30	3,90	2,50	16,6	4,80	35,7
1,35	4,50	2,60	17,5	5,00	37,3
1,40	5,00	2,70	18,4	5,50	41,2
1,45	5,60	2,80	19,3	6,00	45,1
1,50	6,20	2,90	20,2	6,50	49,0
1,60	7,40	3,00	21,1	7,00	52,9
1,70	8,50	3,20	22,8	7,50	56,8
1,80	9,60	3,40	24,5	8,00	60,6

Für höhere Werte von E wird konstant $100 \nu = 7,60 E$.

β) Metallviscosimeter von Holde¹ (Abb. 15 und 16).

Dieser Apparat stellt eine in verschiedenen Punkten, auch den für die Ausflußzeiten entscheidenden Dimensionen, veränderte Form des Engler-Viscosimeters dar.

Das Ölgefäß ist halb so breit, das Bad breiter, die Ausflußhöhe (81 mm) größer, das Ausflußröhrchen enger als beim Engler-Apparat. Die unbequeme Auffüllung des Öles bis zu den Markenspitzen ist durch die automatische Einstellung des Ölniveaus mittels des Überlaufs \bar{u} ersetzt. Hierdurch werden die Hauptmängel des Engler-Viscosimeters — das sehr breite, verhältnismäßig viel Öl (über $\frac{1}{4}$ l) beanspruchende und hierdurch die Temperatureinstellung erschweringe Ölgefäß, die umständliche Niveaueinstellung und die Notwendigkeit, bei Wiederholungsversuchen bzw. bei Übergang zu anderen Temperaturen den Apparat zu öffnen und abernals das Niveau einzustellen — vermieden.

Der Apparat faßt bis zum Überlauf etwa 120 ccm. Als Maßstab der Zähigkeit gilt die Ausflußzeit von 100 ccm Öl. Zum Verschuß des Röhrchens dient ein gut eingeschliffenes Kugelventil v am Verschußstift a , zur senkrechten Einstellung des Viscosimeters das Lot l nebst den Stellschrauben an den Füßen des Apparates. Das Öl wird durch eine Tülle e im Deckel mittels Trichter t eingefüllt. Der durch das Rohr \bar{u} ablaufende Überschuß an Öl wird in dem Schälchen b aufgefangen. Die Niveaueinstellung ist erst als beendet anzusehen, wenn aus \bar{u} kein Tropfen mehr abfällt. Bei der Prüfung des Apparates mit Wasser, das infolge seiner großen Oberflächenspannung manchmal nicht von selbst aus dem Überlaufrohr abfließt, schiebt man zum Absaugen des Wasserüberschusses einen etwa 9 cm langen zusammengerollten Streifen Filtrierpapier in das Überlaufrohr.

Das Wasserbad wird ebenfalls bis zum Überlauf (Hahn c) gefüllt. Durch die zentrierte Erhitzung des Bades mittels des Ringbrenners f genügen schon die normalen Wärmeströmungen zum Ausgleich der Temperatur, so daß ein Rührer

¹ Holde: Petroleum 13, 505 (1918); Hersteller: Sommer & Runge, Berlin-Friedenau.

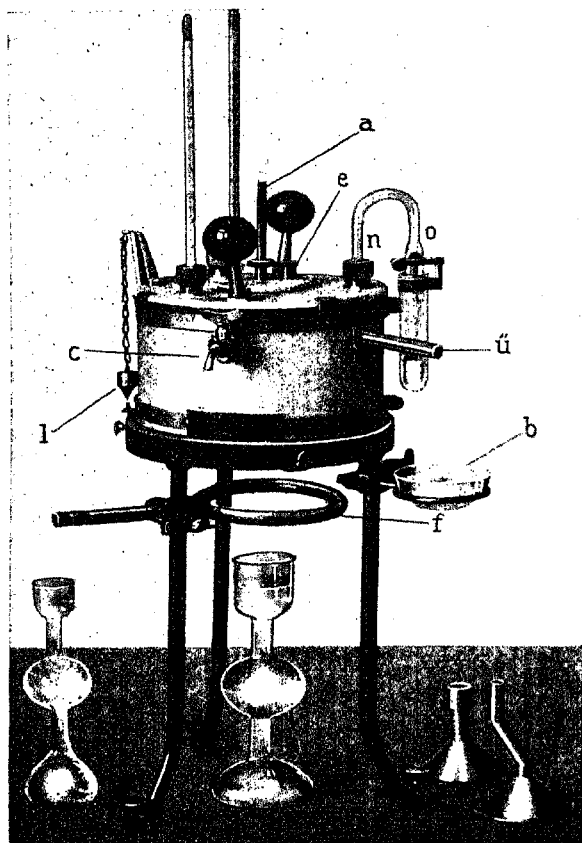


Abb. 15. Holde-Viscosimeter (Ansicht).

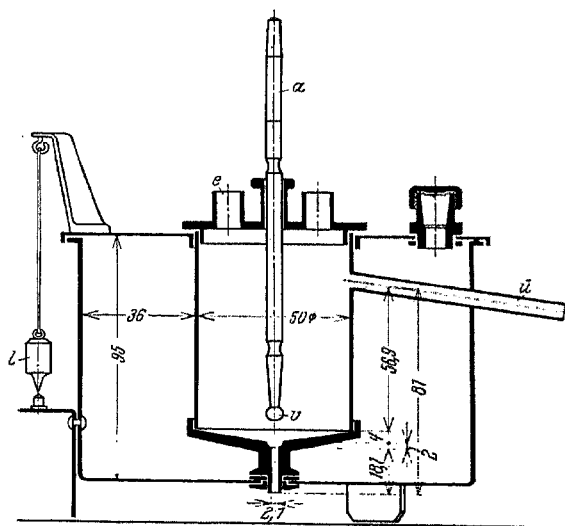


Abb. 16. Holde-Viscosimeter (Schnitt).

überflüssig ist. Für Versuche bei 100° oder darüber benutzt man als Badflüssigkeit verdünntes Glycerin.

Abkürzung der Versuche.

Zur Abkürzung der Versuche benutzt man (analog dem Engler-Apparat) entweder eine Kombination mehrerer Apparate¹ (Abb. 17), welche wegen der großen Wassermenge mit einem Rührer versehen ist, oder man läßt, wenn 100 ccm Öl

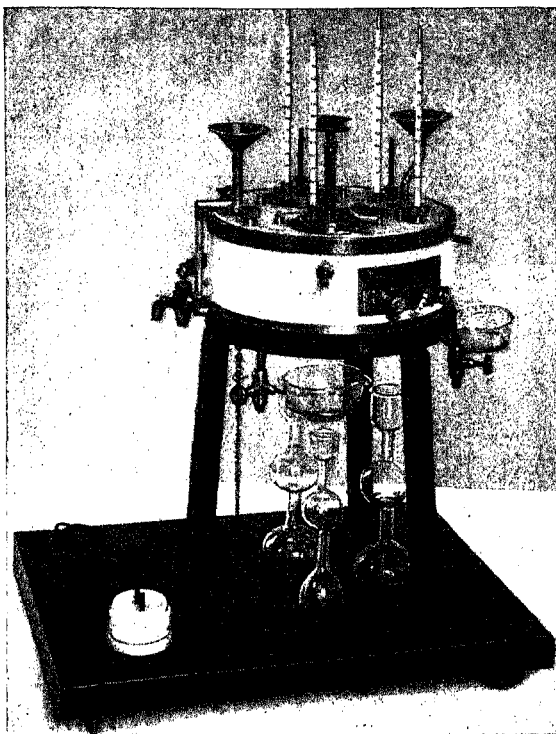


Abb. 17. Dreifaches Holdé-Viscosimeter.

länger als 5 min ausfließen, nur 50 bzw. 25 oder 10 ccm ausfließen und berechnet aus deren Fließzeit die Ausflußzeit von 100 ccm durch Multiplikation mit 2,655 bzw. 5,876 bzw. 15,49.

Umrechnung auf Englergrade und absolute Zähigkeiten.

Zur Umrechnung der Ausflußzeiten von 100 ccm Öl in Englergrade dient die nachstehende, nach der Formel $E = 0,308 + 0,015475 s + 0,0000000607 s^2$ von K. Scheel² berechnete Tabelle 4.

Die dem gefundenen Englergrad entsprechende kinematische Zähigkeit kann dann entweder aus Tabelle 3, S. 25 entnommen oder auch für Fließzeiten $t > 400$ sec (100 ccm) nach Erk³ zu $100 \nu = 0,121 \cdot t - 1,7$ bei einer Genauigkeit von $\pm 2,5\%$ berechnet werden.

¹ Petroleum 24, 1412 (1928).

² K. Scheel: ebenda 15, 353 (1919).

³ Erk: Prüfungsschein der P.T.R. vom 18. 12. 1928.

Tabelle 4. Beziehung zwischen Englergrad und Holdesekunden.

Zehnersekunden	Einersekunden									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	0,93	0,94	0,96	0,97	0,99	1,00	1,02	1,04	1,05	1,07
50	1,08	1,10	1,11	1,13	1,14	1,16	1,18	1,19	1,21	1,22
60	1,24	1,25	1,27	1,28	1,30	1,31	1,33	1,35	1,36	1,38
70	1,39	1,41	1,42	1,44	1,45	1,47	1,48	1,50	1,52	1,53
80	1,55	1,56	1,58	1,59	1,61	1,62	1,64	1,65	1,67	1,69
90	1,70	1,72	1,73	1,75	1,76	1,78	1,79	1,81	1,83	1,84

Hundertersekunden	Zehnersekunden									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100	1,86	2,01	2,17	2,32	2,48	2,63	2,79	2,94	3,10	3,25
200	3,41	3,56	3,72	3,87	4,03	4,18	4,34	4,49	4,65	4,80
300	4,96	5,11	5,27	5,42	5,58	5,73	5,89	6,04	6,20	6,35
400	6,51	6,66	6,82	6,97	7,13	7,28	7,44	7,59	7,75	7,91
500	8,06	8,22	8,37	8,53	8,68	8,84	8,99	9,15	9,30	9,46
600	9,61	9,77	9,93	10,08	10,24	10,39	10,55	10,70	10,86	11,01
700	11,17	11,33	11,48	11,64	11,79	11,95	12,10	12,26	12,42	12,57
800	12,73	12,88	13,04	13,19	13,35	13,51	13,66	13,82	13,97	14,13
900	14,28	14,44	14,60	14,75	14,91	15,06	15,22	15,38	15,53	15,69
1000	15,8	16,0	16,2	16,3	16,5	16,6	16,8	16,9	17,1	17,2
1100	17,4	17,6	17,7	17,9	18,0	18,2	18,3	18,5	18,7	18,8
1200	19,0	19,1	19,3	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,2	20,4
1300	20,5	20,7	20,8	21,0	21,2	21,3	21,5	21,6	21,8	21,9
1400	22,1	22,3	22,4	22,6	22,7	22,9	23,0	23,2	23,3	23,5
1500	23,7	23,8	24,0	24,1	24,3	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1
1600	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9	26,0	26,2	26,3	26,5	26,6
1700	26,8	26,9	27,1	27,3	27,4	27,6	27,7	27,9	28,0	28,2
1800	28,4	28,5	28,7	28,8	29,0	29,1	29,3	29,5	29,6	29,8
1900	29,9	30,1	30,2	30,4	30,6	30,7	30,9	31,0	31,2	31,3
2000	31,5	31,7	31,8	32,0	32,1	32,3	32,4	32,6	32,8	32,9
2100	33,1	33,2	33,4	33,5	33,7	33,9	34,0	34,2	34,3	34,5
2200	34,6	34,8	35,0	35,1	35,3	35,4	35,6	35,7	35,9	36,1
2300	36,2	36,4	36,5	36,7	36,9	37,0	37,2	37,3	37,5	37,6
2400	37,8	38,0	38,1	38,3	38,4	38,6	38,7	38,9	39,1	39,2
2500	39,4	39,5	39,7	39,8	40,0	40,2	40,3	40,5	40,6	40,8
2600	41,0	41,1	41,3	41,4	41,6	41,7	41,9	42,1	42,2	42,4
2700	42,5	42,7	42,8	43,0	43,2	43,3	43,5	43,6	43,8	44,0
2800	44,1	44,3	44,4	44,6	44,8	44,9	45,1	45,2	45,4	45,5
2900	45,7	45,9	46,0	46,2	46,3	46,5	46,6	46,8	47,0	47,1

Tausendersekunden	Hundertersekunden									
	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
3000	47,3	48,9	50,4	52,0	53,6	55,2	56,8	58,4	60,0	61,6
4000	63,2	64,8	66,4	68,0	69,6	71,2	72,8	74,4	76,0	77,6

γ) Saybolt-Viscosimeter (Normalapparat in USA.).

Wie S. 15 erwähnt, werden zwei Formen des Saybolt-Viscosimeters benutzt: Das Saybolt-Universal-Viscosimeter zur Prüfung von Schmierölen und das Saybolt-Furol-Viscosimeter zur Prüfung von sehr viscosen Heizölen und anderen sehr zähen Ölen. Abb. 18 zeigt die Abmessungen des Ölgefäßes für das Universal-Viscosimeter. Beim Saybolt-Furol-Viscosimeter hat das Ausflußröhrchen $3,15 \pm 0,02$ mm l. W. und $4,3 \pm 0,3$ mm äußeren Durchmesser am unteren Ende; die übrigen Maße sind die gleichen wie in Abb. 18.

Das Ausflußröhrchen wird nicht durch einen Stift oder dgl. verschlossen, sondern das Öl wird bis zum Beginn des Versuchs durch den Druck der in der Kammer *k* eingeschlossenen Luft am Ausfließen verhindert. Die Kammer wird zum Ingangsetzen des Versuchs durch Entfernen des Korkes *C* geöffnet. Hierdurch werden etwaige Wirbel im Öl, wie sie beim Herausziehen des durch das Öl geführten Stiftes beim Engler- und Holdo-Viscosimeter auftreten können, vermieden.

Die Auffüllhöhe stellt sich automatisch durch Abfließen des überschüssigen Öles über den Überlauftrand in die Galerie *B* ein¹. In dem Heizbade, das jede zur Einstellung des Temperaturgleichgewichts geeignete Konstruktion aufweisen darf, soll die Flüssigkeit (Wasser, Kochsalzlösung, verdünntes Glycerin) mindestens 5 mm über dem Überlauftrand des Ölgefäßes stehen.

Die Temperatur wird mittels in $0,10^\circ \text{C}$ bzw. $0,20^\circ \text{F}$ geteilter Thermometer gemessen, die auf volle Eintauchtiefe geeicht sind und ohne Korrektur für den herausragenden Faden benutzt werden.

Das filtrierte Öl wird außerhalb des Viscosimeters wenig (höchstens $1,70^\circ \text{C}$) über die Versuchstemperatur erwärmt und bis über den Überlauftrand eingefüllt.

Nachdem die richtige Temperatur im Bad und im Öl unter lebhaftem Rühren mit dem Thermometer eingestellt und 1 min lang konstant geblieben ist, zieht man das Ölthermometer heraus, entfernt den Ölüberschuß aus der Galerie mittels einer Pipette schnell so weit, daß das Öl in der Galerie unter dem Überlauftrand steht, zieht den Korken *C* weg und bestimmt die Ausflußdauer von 60 ccm Öl, die in einem Meßkolben mit 8—11 mm weitem Hals aufgefangen werden. Die gefundene Fließzeit (Saybolt-sec)² gilt ohne Umrechnung als Viscositätsmaß.

Das Saybolt-Universal-Viscosimeter ist nur für Fließzeiten von mindestens 32 sec, das Furol-Viscosimeter für solche von mindestens 25 sec zu benutzen. Die Fließzeiten für das gleiche Öl auf dem Furol- und dem Universal-Viscosimeter verhalten sich bei 150 und mehr Furol-sec etwa wie 1 : 9,9, bei kürzeren Fließzeiten fällt das Verhältnis bis auf 1 : 8,8 bei 25 Furol-sec³.

Prüfmenge: 70 ccm. Meßfehler: $\pm 1\%$.

Umrechnung der Saybolt-Universal-sec auf Englergrade und Redwood-sec s. Tabelle 6, S. 32. Zur Umrechnung der Universal-sec

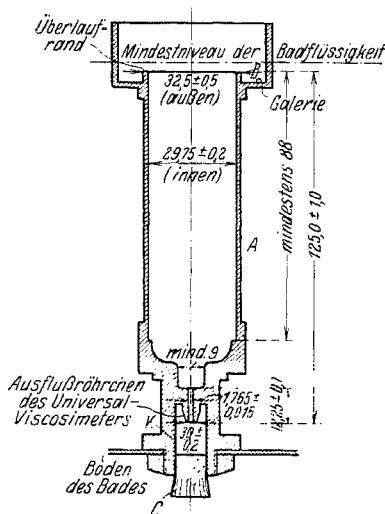


Abb. 18. Ölgeläß des Saybolt-Universal-Viscosimeters.

¹ Der Überlauf muß scharfkantig sein.

² Je nach dem benutzten Apparat als sec-Saybolt-Universal oder Saybolt-Furol zu bezeichnen.

³ Umrechnungstabellen für Furol- und Universal-sec, s. z. B. im Petroleum-Vademecum 1932, Teil 1, 84.

auf kinematische Viscositäten wird in USA. meist folgende Formel¹ benutzt ($t = \text{Saybolt-sec}$):

Für t bis 100 sec $100 \nu = 0,226 t - 195/t$, für $t > 100$ sec $100 \nu = 0,220 t - 135/t$.

Genauer sind erfahrungsgemäß die nach der Formel

$$100 \nu = \frac{t}{28,1} \cdot 5,85 \left[1 - \left(\frac{28,1}{t} \right)^3 \right]$$

berechneten Tabellen von Vogel (vgl. S. 24).

δ) Redwood-Viscosimeter (Normalapparat in England).

Das Redwood-Viscosimeter² wird in zwei Formen, Nr. I (Abb. 19) und Nr. II (Abb. 20) benutzt, und zwar Nr. I für Flüssigkeiten mit einer Ausflußdauer von höchstens 2000 sec für 50 cem. Nr. II (das sog. „Admiralty-Viscosimeter“) für

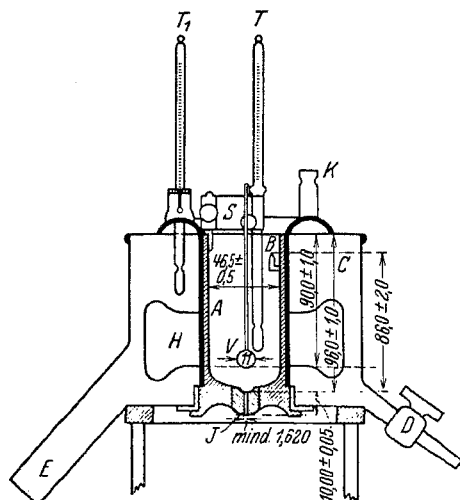


Abb. 19. Redwood-Viscosimeter I.
(Nach I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl.)

auf Apparat Nr. II betragen etwa ein Zehntel der Fließzeiten auf Apparat Nr. I.

Das Redwood-Viscosimeter I (Abb. 19) besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen stark silberplattierten Messinggefäß A (Ölbehälter) von 2–3 mm Wandstärke, das an seinem etwas nach unten gewölbten Boden ein durch das ebenfalls schwer versilberte Kugelventil V verschließbares, genau zylindrisches Achtausflußrohr J trägt. Die Einfüllhöhe wird durch

der ist durch einen mit Löchern für Thermometer und Verschlußstift versehenen Messingdeckel verschließbar. Für das Gefäß und das Röhrchen sind die aus Abb. 19 ersichtlichen Maße vorgeschrieben.

Die Toleranzen für den Durchmesser des Röhrchens J und die Höhe der Einfüllmarke B sind voneinander in der Weise abhängig, daß ein kleinerer des Röhrchens durch eine größere Druckhöhe ausgeglichen werden muß und umgekehrt; die Prüfung des Instruments erfolgt durch Vergleichsversuche mit einem Standard-Viscosimeter, wobei für dieselben Öle innerhalb $\pm 1,5\%$ übereinstimmende Fließzeiten gefunden werden müssen³.

Zur Einstellung der Versuchstemperatur dient das etwa 14 cm breite, 9,5 cm tiefe, kupferne Wasserbad C, das durch einen unter dem seitlichen Ansatz E befindlichen Brenner oder auch elektrisch geheizt wird. Für raschen Temperatureausgleich sorgt der Flügelrührer H, der mittels des Handgriffes K bewegt wird. Die Öltemperatur wird mit einem 32–33 cm langen, in 0,5° F geteilten Stabthermometer T

¹ A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 261. Weitere Formeln s. S. Erk: Ber. Internat. Congr. Materialprüfung Zürich 1931, S. 287.

² I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 58f. London 1929. Die Vorschriften für die Dimensionen sind gegenüber der 1. Aufl. (1924) mehrfach geändert.

³ Nach Hatschek: Die Viskosität der Flüssigkeiten. Dresden und Leipzig 1929, S. 216, soll die Fließzeit von 50 cem „raffiniertem Rüböl“ bei 60° F 535 sec betragen; eine besondere Apparatkonstante, analog dem Wasserwert des Engler-Apparates, wird aber nicht bestimmt, vielmehr unmittelbar die Ausflußzeit von 50 cem Öl auf dem jeweils benutzten Apparat angegeben.

(Meßbereich 30—150° F bzw. 130—250° F) gemessen, das durch die Feder *S* so gehalten wird, daß der Boden des Quecksilbergefaßes sich 65—70 mm unter dem Rand des Ölbehälters befindet¹. Das nur in ganze Fahrenheitgrade geteilte Thermometer *T*₁ dient zur Messung der Badtemperatur.

Der Apparat wird durch Auflegen einer Wasserwaage von 0,20 Empfindlichkeit auf den oberen Rand des Ölbehälters ausgerichtet, das Bad etwas über die Versuchstemperatur angeheizt, und das filtrierte, ungefähr auf die Versuchstemperatur angewärmte Öl in den Behälter *A* bis etwas über die Marke *B* eingefüllt. Nach genauer Einstellung der Temperatur und des Ölniveaus läßt man 50 cm Öl in einen enghalsigen Meßkolben auslaufen, der für Versuche bei höheren Temperaturen durch Einstellen in ein mit Watte gepacktes Becherglas oder ein

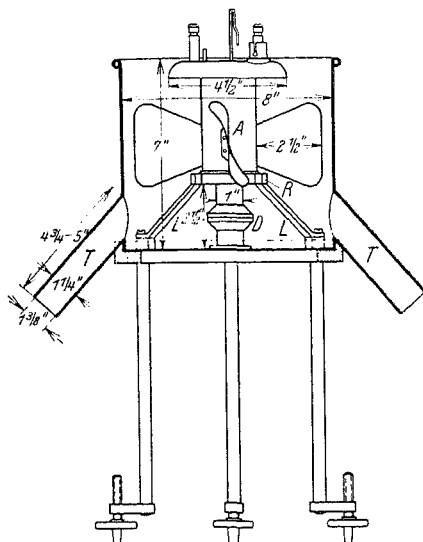


Abb. 20. Redwood-Viscosimeter II.
(Nach I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl.)

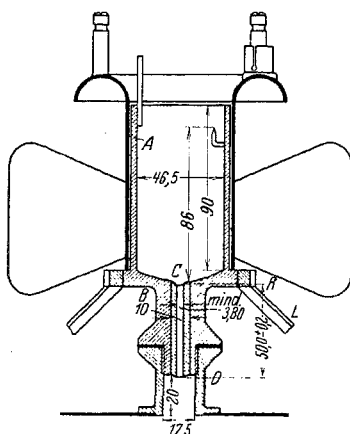


Abb. 21. Ölgefaß des Redwood-Viscosimeters II (Schnitt).

geeignetes Bad auf der Versuchstemperatur gehalten wird (Unterschied gegen Engler-Viscosimeter usw., s. S. 23). Die Ausflußzeit dieser 50 cm in sec gilt als Zähigkeitsmaß (Redwood-sec).

Das Redwood-Viscosimeter II (Abb. 20) unterscheidet sich von dem ersten Apparat durch die größere Länge und Weite des Ausflußröhrchens sowie dadurch, daß das untere Ende des Röhrchens noch innerhalb des Heizbades liegt (s. Abb. 21). Die Fließzeit eines zur Eichung benutzten Öles, dessen Fließzeit auf dem Redwood-Viscosimeter I mindestens 2000 sec beträgt, muß auf dem Viscosimeter II auf $\pm 4\%$ genau ein Zehntel seiner Fließzeit auf dem Redwood-Viscosimeter I betragen.

Die übrigen Teile des Apparates II entsprechen, abgesehen von einem größeren Durchmesser (20,5 cm) des Wasserbades, denen des ersten Apparates; auch die Bestimmung wird genau wie oben beschrieben ausgeführt.

Umrechnung der Redwood-sec I auf Englergrade und Saybolt-sec s. Tabelle 5—8.

¹ Weitere wichtige Maßangaben für die Thermometer: Durchmesser 5,5 bis 6,5 mm, Quecksilbergefaß zylindrisch, 18—20 mm lang, nicht stärker als das übrige Thermometer, Höhe des tiefsten Punktes der Skala (30° bzw. 130°) über dem Boden des Thermometers 100—115 mm, Länge der Skala 180—210 mm, Eintauchtiefe 65 mm.

Zur Umrechnung der Redwood-sec I (R) auf kinematische Viscosität $\nu = \eta/d$ wird von der I.P.T. folgende Näherungsformel angegeben:

$$\nu = 0,00260 R - 1,7/R.$$

Angeblich noch genauer sind folgende Formeln¹:

$$\nu = 0,00260 R - 1,79/R \text{ für } R \text{ bis } 100 \text{ sec, } \nu = 0,00247 R - 0,50/R \text{ für } R > 100 \text{ sec.}$$

Den Tabellen von Vogel² liegt folgende Formel zugrunde:

$$100 \nu = \frac{R}{26,7} \cdot 6,54 \left[1 - \left(\frac{26,7}{R} \right)^3 \right].$$

Tabelle 5³. Faktoren (f) zur Umrechnung von und Redwood-sec.

Engler-grad	f E in Saybolt-sekunden	f E in Redwood-sekunden	Engler-grad	f E in Saybolt-sekunden	f E in Redwood-sekunden
1,15	29,9	26,5	2,40	32,9	28,2
1,20	30,1	26,7	2,50	33,0	28,3
1,25	30,3	26,8	2,60	33,1	28,3
1,30	30,5	26,9	2,70	33,2	28,4
1,35	30,7	27,0	2,80	33,3	28,4
1,40	30,9	27,1	2,90	33,4	28,5
1,45	31,1	27,2	3,00	33,5	28,5
1,50	31,3	27,3	3,50	33,6	28,6
1,60	31,5	27,4	4,00	33,7	28,7
1,70	31,7	27,5	4,50	33,8	28,8
1,80	31,9	27,6	5,00	33,9	28,8
1,90	32,1	27,7	6,00	34,0	28,9
2,00	32,3	27,9	7,00	34,1	28,9
2,10	32,5	28,0	8,00	34,1	28,9
2,20	32,6	28,1	9,00	34,2	29,0
2,30	32,8	28,2	und mehr		

Tabelle 6. Faktoren (f) zur Umrechnung von Saybolt-sec grade oder Redwood-sec.

Saybolt-sekunden	f Saybolt-sekunden in Englergrade	f Sayboltsekunden in Redwood-sekunden	Saybolt-sekunden	f Saybolt-sekunden in Englergrade	f Sayboltsekunden in Redwood-sekunden
34	0,0335	0,890	90	0,0304	0,856
36	0,0332	0,886	95	0,0303	0,855
38	0,0330	0,884	100	0,0302	0,854
40	0,0328	0,882	110	0,0301	0,853
42	0,0326	0,879	120	0,0300	0,852
44	0,0324	0,877	130	0,0299	0,851
46	0,0322	0,875	140	0,0299	0,850
48	0,0319	0,873	160	0,0298	0,849
50	0,0317	0,871	180	0,0297	0,848
55	0,0315	0,869	200	0,0296	0,848
60	0,0313	0,866	225	0,0295	0,848
65	0,0312	0,864	250	0,0294	0,847
70	0,0310	0,861	300	0,0293	0,847
75	0,0308	0,859	350	0,0293	0,847
80	0,0307	0,858	400	0,0292	0,846
85	0,0305	0,857	und mehr		

¹ Briefl. Mitt. von L. Ubbelohde, 20. 12. 32.

² Gebrauchsanweisung zum Vogel-Ossag-Viscosimeter.

³ Tabelle 5—7 nach Roy Cross: A Handbook of Petroleum, Asphalt and Natural Gas, Kansas City Testing Laboratory, 2. Aufl., 1928.

Tabelle 7. Faktoren (f) zur Umrechnung von Redwood-sec in Saybolt-sec oder Englergrade.

Redwood- sekunden	f Redwood- sekunden in Saybolt- sekunden	f Redwood- sekunden in Englergrade	Redwood- sekunden	f Redwood- sekunden in Saybolt- sekunden	f Redwood- sekunden in Englergrade
30	1,12	0,0377	80	1,17	0,0352
32	1,13	0,0375	85	1,17	0,0351
34	1,13	0,0372	90	1,17	0,0350
36	1,14	0,0370	95	1,17	0,0350
38	1,14	0,0369	100	1,17	0,0350
40	1,14	0,0368	110	1,18	0,0349
42	1,15	0,0366	120	1,18	0,0348
44	1,15	0,0365	130	1,18	0,0347
46	1,15	0,0363	140	1,18	0,0347
48	1,15	0,0362	150	1,18	0,0347
50	1,16	0,0361	160	1,18	0,0347
55	1,16	0,0359	180	1,18	0,0347
60	1,16	0,0357	200	1,18	0,0347
65	1,16	0,0355	225	1,18	0,0346
70	1,17	0,0354	250	1,18	0,0345
75	1,17	0,0353	und mehr		

Für höhere Viscositäten gelten demnach folgende Beziehungen:

$$E = 0,0345 R = 0,0292 S,$$

$$R = 29,0 E = 0,846 S,$$

$$S = 34,2 E = 1,18 R.$$

II. Vogel (Gebrauchsanweisung zum Vogel-Ossag-Viscosimeter) fand folgende etwas abweichenden Umrechnungsfaktoren:

$$E = 0,0323 R = 0,0274 S,$$

$$R = 31,05 E = 0,85 S,$$

$$S = 36,50 E = 1,178 R.$$

Aus Tabelle 5 ergibt sich z. B. die folgende Vergleichstabelle:

Tabelle 8. Vergleichung von Englergraden mit Redwood- und Saybolt-sec.

Engler	Redwood	Saybolt	Engler	Redwood	Saybolt
1	—	—	17	493	582
2	56	65	18	522	616
3	86	101	19	551	650
4	115	135	20	580	684
5	144	170	21	609	718
6	173	204	22	638	752
7	202	239	23	667	787
8	231	273	24	696	821
9	261	308	25	725	855
10	290	342	26	754	889
11	319	376	27	783	923
12	348	411	28	812	958
13	377	445	29	841	992
14	406	479	30	870	1026
15	435	513	31	899	1060
16	464	547	32	928	1094

Fortsetzung der Tabelle 8.

Engler	Redwood	Saybolt	Engler	Redwood	Saybolt
33	957	1129	67	1943	2291
34	986	1163	68	1972	2326
35	1015	1197	69	2001	2360
36	1044	1231	70	2030	2394
37	1073	1265	71	2059	2428
38	1102	1300	72	2088	2462
39	1131	1334	73	2117	2497
40	1160	1368	74	2146	2531
41	1189	1402	75	2175	2565
42	1218	1436	76	2204	2599
43	1247	1471	77	2233	2633
44	1276	1505	78	2262	2668
45	1305	1539	79	2291	2702
46	1334	1573	80	2320	2736
47	1363	1607	81	2349	2770
48	1392	1642	82	2378	2804
49	1421	1676	83	2407	2839
50	1450	1710	84	2436	2873
51	1479	1744	85	2465	2907
52	1508	1778	86	2494	2941
53	1537	1813	87	2523	2975
54	1566	1847	88	2552	3010
55	1595	1881	89	2581	3044
56	1624	1915	90	2610	3078
57	1653	1949	91	2639	3112
58	1682	1984	92	2668	3146
59	1711	2018	93	2697	3181
60	1740	2052	94	2726	3215
61	1769	2086	95	2755	3249
62	1798	2120	96	2784	3283
63	1827	2155	97	2813	3317
64	1856	2189	98	2842	3352
65	1885	2223	99	2871	3386
66	1914	2257	100	2900	3420

e) Ixometer von L. Barbey¹.

Der in Frankreich offiziell eingeführte Apparat zur Viscositätsbestimmung das Barbey-Ixometer ($\xi\sigma\varsigma$ = viscos), liefert, wie die vorstehend beschriebenen Apparate, nur konventionelle Maßzahlen für die Viscosität oder vielmehr deren reziproken Wert, die Fluidität; man geht aber auch in Frankreich mehr und mehr zur Viscositätsbestimmung im absoluten Maß über, wozu das Viscosimeter von Baume und Vigneron (S. 16) viel benutzt wird.

Das Ixometer (Abb. 22) zeigt folgende Konstruktion: In dem Bade *A* befindet sich ein senkrechtes weites Metallrohr *B*, das durch ein waagerechtes Rohr *C* mit dem genau 5 mm weiten, senkrecht stehenden Rohr *D* verbunden ist. Letzteres ist oben und unten durch abnehmbare kupferne Kappen *N* und *O* verschlossen. Die obere Kappe *N* hat genau in der Mitte eine 4 mm weite Bohrung, durch welche ein bis auf den Boden der Kappe *O* reichender zylindrischer Stahlstift *E* geführt ist. Hierdurch entsteht zwischen *D* und *E* ein genau 0,5 mm weiter, ringförmiger Spalt, der die Stelle der Capillare bei den gewöhnlichen Capillarviscosimetern vertritt.

¹ Hersteller: R. Lequeux, Paris, 64 Rue Gay-Lussac.

Dicht unterhalb der Kappe *N* hat das Rohr *D* eine seitliche Öffnung, durch welche das Öl nach Durchströmen des Röhrensystems über die Ausgußrinne *G* in die gradierte Vorlage *K* fließen kann. In das Rohr *B* ist von oben her das zum Einfüllen des Öles dienende Trichterrohr *F* eingesetzt, das zur Einstellung einer konstanten Druckhöhe mit dem Überlauf *P* versehen ist. Oberhalb des Einlauftrichters ist ein heizbares Ölreservoir *L* angebracht.

Nach Herausziehen des Stiftes *E* füllt man das Röhrensystem mit der zu prüfenden Flüssigkeit, führt dann den Stift *E* vorsichtig wieder ein, ohne daß Luftblasen hineingelangen, bringt den Thermostaten auf die Versuchstemperatur (je nach Bedarf durch Kältemischung, Wasser, Heizbadöl u. dgl.) und wartet eine Temperaturkonstanz von mindestens 10 min ab. (Das Thermometer *J* dient zur Kontrolle der Badtemperatur; im Öl selbst befindet sich kein Thermometer.) Dann läßt man das auf die Versuchstemperatur vorgewärmte Öl langsam und stetig aus dem Reservoir in den Trichter tropfen und bringt, wenn während weiterer 10 min keine Temperaturänderung eingetreten ist, das Meßgefäß *K* unter das Ablaufrohr. Nach genau 10 min langem Ausfließen des Öles entfernt man die Mensur, setzt sie 5 min lang in das Heizbad und liest an der Graduierung unmittelbar die Fluidität des Öles, das ist die Ausflußmenge in ccm/h, ab.

Der Eichung des Ixometers wird als Standardflüssigkeit Rüböl („Huile de colza brute pure, sou tirée à clair et fraîchement préparée“) zugrunde gelegt, dessen Fluidität bei 35° gleich „100° Fluidität“ gesetzt wird. Zu dem Apparat gehören 4 Meßgefäße von 30, 60, 90 und 120 ccm Inhalt für die Fluiditäten 0—180, 180 bis 360, 360—540 und 540—720.

Als Normaltemperatur 35° C.

Gegenüber den nach dem Engler-Modell gebauten Apparaten zeigt das Ixometer neben der Stabilität und Handlichkeit den Vorzug, daß die Versuchsdauer von der Viscosität des Öles unabhängig ist, daß das Volumen des ausgeflossenen Öles bei der Versuchstemperatur festgestellt wird und daß durch Auswechseln der Vorlagen verschiedenen hohe Viscositäten mit gleicher relativer Genauigkeit gemessen werden können. Unvorteilhaft dürfte die große erforderliche Ölmenge sein.

Zwischen der Fluidität nach Barbey (*F*) und der absoluten kinematischen Zähigkeit η/d besteht die Beziehung

$$\frac{\eta}{d} = \frac{48,5}{F}.$$

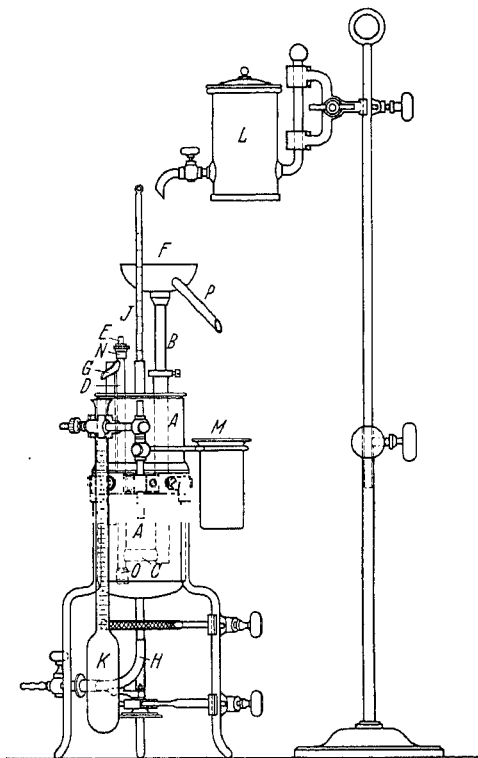


Abb. 22. Barbey-Ixometer.

Für die Umrechnung von Englergraden (E) in Barbey-Fluidität (F) wird folgende Näherungsformel von Robert angegeben:

$$F = \frac{662}{E - \frac{0,864}{E}} \quad 1.$$

§) Lawaczek-Viscosimeter (Abb. 23 und 24).

Bei diesem Apparat² mißt man die Geschwindigkeit, mit welcher ein zylindrischer Fallkörper in einem engen, mit Öl gefüllten Rohr untersinkt.

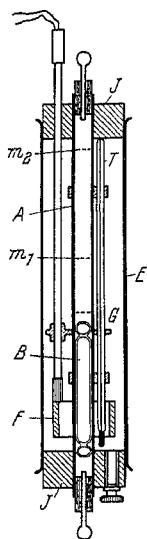


Abb. 23. Lawaczek-Viscosimeter (Schnitt).

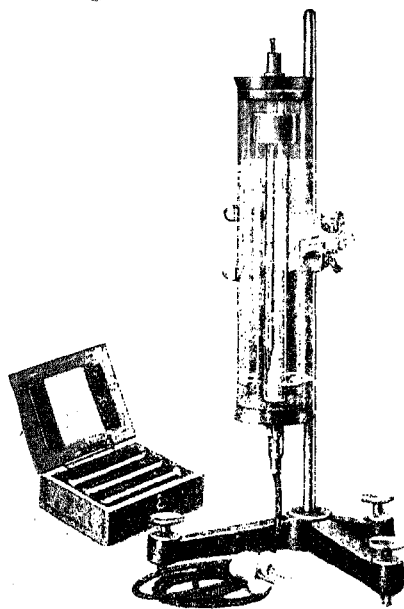


Abb. 24. Lawaczek-vis

Der Apparat besteht im wesentlichen aus dem auf $\pm 0,002$ mm kalibris mit 2 Marken m_1 und m_2 versehenen Glasrohr A (Abb. 23) und dem mit Genauigkeit von $\pm 0,001$ mm geschliffenen, durch zwei Führungsköpfe mit genau zentrisch geführten Fallkörper B. Zu jedem Apparat gehören 3 auswechselbare Fallkörper (einer aus Aluminium, 2 aus Stahl, evtl. mit Edelmetallüberzug) mit verschiedenen Durchmessern. Hierdurch kann der Viscosität des jeweils untersuchten Öles in ähnlicher Weise Rechnung getragen werden wie durch Verwendung verschieden weiter Capillaren bei den Capillarviscosimetern von Ubbelohde-Holde (S. 16) und Vogel-Ossag (S. 18).

¹ Beziehung zwischen den Ergebnissen mit Ixometer und Englermeter siehe bei C. Baheuse [Mat. grasses 6, 3221 (1913)]; eine Tabelle zum Vergleich der Barbey-Fluidität mit verschiedenen Viscositätsgraden (Engler, Redwood, Saybolt) siehe auch „Petroleum-Vademecum“ 1932, Teil 1, 84.

² Hersteller: Eltron-Werke, Dr. Th. Stiebel, Berlin SO 36; vgl. F. Lawaczek: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 63, 677 (1919); H. Heinze: Diss. Techn. Hochsch. Berlin 1925; Kritische Prüfung des Apparates: S. Erk: Heft 288, 46.

Das Fallrohr *A* ist beiderseits durch Stopfen mit Glasstäbchen verschlossen, welche letzteren dazu dienen sollen, Luftbläschen aus dem Rohr zu entfernen.

Das weitere Rohr *E* dient als Temperaturbad; es enthält den ringförmig ausgebildeten Heizkörper *F*, den Rührer *G* und das Thermometer *T*. Das Fallrohr wird in dem Bad durch die beiden Gummistopfen *J* gehalten. Das äußere Rohr ist in der Klammer eines Schwenkwerkes befestigt, das bei senkrechter Lage des Apparates durch Feder und Rast gehalten wird.

Das innere Rohr des Apparates wird mit der Versuchsflüssigkeit gefüllt, hierauf ein Fallkörper eingeführt, wobei sich keine Luftblasen festsetzen dürfen. Nun wird das Fallrohr mit Kork und Glasstäbchen verschlossen. Nach Einstellen der Temperatur schwenkt man den Apparat um 180° und mißt die Zeit, die der Körper braucht, um von der Marke m_1 zu m_2 zu gelangen.

Die Fallzeit, die etwa 20–80 sec betragen soll, ist der absoluten Zähigkeit direkt proportional.

$$\eta = t(d_1 - d_2) C.$$

Hierin bezeichnen η die absolute Zähigkeit, t die Fallzeit in sec, d_1 und d_2 die Dichten des Fallkörpers und der Versuchsflüssigkeit und C eine empirisch zu bestimmende „Fallkörperkonstante“. Dem Apparat beigegebene Kurventafeln gestatten, η als Funktion von t unmittelbar zu entnehmen. In gleicher Weise können auch Engler-, Saybolt- oder Redwood-Grade ermittelt werden.

Prüfmenge: 20 cem.

Meßfehler: $\pm 2\%$ bei Zimmertemperatur. Für Messungen bei höheren Temperaturen wäre nach Erk eine Verbesserung des Thermostaten erforderlich.

η) Tausz-Viscosimeter.

Der Apparat¹ stellt ein wegen seiner Handlichkeit in verschiedenen Betrieben als „Taschenviscosimeter“ gern benutztes einfaches Kugelfall-Viscosimeter dar, das nach F. Geiger² nicht nur für vergleichende, sondern auch für absolute Messungen bei gewöhnlicher Temperatur geeignet ist. Die erforderliche Ölmenge beträgt etwa 30 cem. Näheres über die Handhabung des Apparats s. Gebrauchsanweisung.

5. Konsistenz salbenartiger Stoffe.

Die Konsistenz salbenartiger Stoffe (Vaselin, Schnierfette, Schmalz, Margarine), die für ihre Bewertung zum Teil von Wichtigkeit ist, läßt sich zur Zeit — im Gegensatz zur Viscosität der Flüssigkeiten — physikalisch noch nicht exakt definieren. Den mittels der sog. Konsistenzmesser oder Penetrometer erhaltenen „Konsistenzahlen“ liegen daher willkürlich festgesetzte Maßeinheiten zugrunde.

Man läßt bei den genannten Apparaten einen spitzen oder pilzförmigen Körper unter einer bestimmten — evtl. veränderlichen — Belastung in das Untersuchungsmaterial eindringen und mißt entweder die in einer gewissen Zeit (z. B. 5 sec) erzielte Eindringungstiefe oder die zum Erreichen einer bestimmten Eindringungstiefe (z. B. 100 mm) erforderliche Zeit. Nähere Beschreibung der Apparate s. S. 382 u. 412.

6. Grenzflächenspannung³.

Bei Flüssigkeiten unterscheidet man

a) die Oberflächenspannung, d. h. die Grenzflächenspannung der Flüssigkeit gegen Luft bzw. andere Gase oder ihren eigenen Dampf,

¹ Hersteller: R. Jung A.-G., Heidelberg, Hebelstr. 46.

² F. Geiger: Petroleum 27, 209 (1931).

³ Literatur: H. Freundlich: Kapillarchemie, 4. Aufl. Leipzig: Akadem. Verlagsges. 1930.

b) die Grenzflächenspannung zwischen zwei nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten, z. B. Öl und Wasser,

c) die Grenzflächenspannung zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper, z. B. Öl und Stahl.

a) Oberflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Luft bzw. Dampf.

Die Oberflächenspannung ist die Kraft, welche die freie Oberfläche einer Flüssigkeit soweit wie möglich zu verringern strebt. Als Maß dieser Kraft dient das Gewicht der Flüssigkeitsmenge, die infolge der Oberflächenspannung in einem vollkommen benetzten engen Rohr entgegen der Schwerkraft aufsteigt; die in mg/mm gemessene Capillarkonstante γ^1 gibt an, wieviel Milligramm Flüssigkeit, von 1 mm der Berührungslinie ihrer Oberfläche mit einer vertikalen Wand (z. B. der inneren Rohrwand) getragen werden. Im absoluten Maßsystem hat γ die Dimension dyn/cm. 1 mg mm 9,81 dyn/cm. (Die Messung in ng/mm dürfte anschaulicher sein.)

Ist r mm der Radius einer kreiszylindrischen Capillare, h mm die Steighöhe, d das spez. Gew. der Flüssigkeit und Θ der Randwinkel zwischen Flüssigkeit und Rohrwand, so wird

$$\gamma = \frac{h \cdot r \cdot d}{2 \cos \Theta} \text{ mg/mm.}$$

Die Größe des Randwinkels hängt von der Grenzflächenspannung zwischen der Flüssigkeit und dem Material der Rohrwand ab (s. u.).

Die Oberflächenspannung bewirkt das Aufsteigen des Petroleums im Lampendocht und der Schmieröle in den Schmierdochten, ferner ist sie für das Eindringen der Schmiermittel in die Zwischenräume zwischen den Gleitflächen von Wichtigkeit.

Bei der Viscositätsbestimmung mit Apparaten, bei welchen das Öl durch eigenen Druck ausfließt, sowie bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes (s. S. 47) machen sich ebenfalls Capillaritätseinflüsse geltend.

Die Oberflächenspannung der Mineralöle und fetten Öle gegen Luft liegt bei etwa 3 mg/mm bei Zimmertemperatur; sie nimmt mit steigender Temperatur langsam ab. Zum Vergleich seien folgende Zahlen verschiedener Stoffe mitgeteilt (s. Tabelle 9).

Aus der Oberflächenspannung γ , dem Mol.-Gew. der Flüssigkeit M , ihrer Dichte D und der Dichte ihres Dampfes d kann ein von Sugden² „Parachor“ genannter Ausdruck $P = \gamma^{\frac{1}{3}} M/(D-d)$ gebildet werden, der bei nicht assoziierten Flüssigkeiten nahezu temperaturunabhängig ist. Er läßt sich bei chemischen Individuen aus den Äquivalenten der Atome und Bindungen ähnlich wie die Molekularrefraktion berechnen und kann für die Konstitutionsaufklärung organischer Verbindungen wichtig sein³. In der Fett- und Mineralölchemie scheint die Parachorberechnung bisher keine Rolle zu spielen.

¹ Für die Oberflächenspannung wird häufig auch der Buchstabe α gebraucht, der jedoch andererseits schon für den Ausdehnungskoeffizienten und die optische Aktivität in Anspruch genommen wird. Nach den Festsetzungen des AEF (siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl. 1923. S. 794) wird daher die Oberflächenspannung hier mit γ bezeichnet.

² Sugden: Journ. Chem. Soc. Lond. **125**, 1177 (1924).

³ Eine Zusammenstellung der meist von Sugden und Mitarbeitern bestimmten Parachore siehe Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 2. Erg.-Bd., S. 172f. 1931.

Tabelle 9. Werte der Oberflächenspannung gegen Luft¹.

Flüssigkeit	Tempera- tur °C		Methode (Beobachter)
Quecksilber	17,5	55,8	Steighöhe (Quincke)
Wasser	20	7,20—7,82 ²	Verschiedene Methoden
Glycerin (d_{15} 1,228)	18	6,60	Steighöhe (Domke)
Anilin	20	4,43	Tropfengewicht (Holde und Singalowsky)
Steinkohlenteersmieröle	20	3,8—3,9	Tropfengewicht (Holde und Singalowsky)
Schweres Harzöl	18	3,70	Capillarplattenmethode (Grünmach und Bein)
Wachse:			
Bienenwachs		3,41	Dgl.
Walrat	44	3,32	Dgl.
Fette Öle:			
Ricinusöl	18	3,70	Dgl.
Hanföl	18	3,50	Dgl.
Pfirsichkernöl	18	3,39	Dgl.
Olivenöl	18	3,37	Dgl.
Mandelöl	18	3,35	Dgl.
Sesamöl	18	3,24	Dgl.
Cottonöl (SZ. 0,3)	16	3,22	Tropfengewicht (Holde und Mühlmann)
Erdnußöl (SZ. 3,3)	16	3,21	Dgl.
„ (SZ. 17,9)	16	3,11	Dgl.
Geschmolzenes Paraffin	54	3,12	Tropfen (Quincke)
Mineralschmieröle	20	3,0—3,14	Tropfengewicht (Holde und Singalowsky)
Benzol	20	2,94	Blasendruck (Sugden)
Petroleum ($d = 0,8467$)	25	2,7	Steighöhe (Frankenheim)
„ ($d = 0,773$)	20	2,44	Krümmungsradius (Magie)
Äthylalkohol	20	2,24	Steighöhe (Ramsay und Shields)
Hexan	8,2	1,89	Steighöhe (Dutoit und Friederich)
(gegen eigenen Dampf)			
Äthyläther	20	1,68—1,71	Steighöhe (Ramsay und Shields)

Oberflächenspannung der gesättigten Fettsäuren s. Tabelle 144, S. 620.

Bestimmungsweise. Von den zahlreichen Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung kommt für technische Zwecke in erster Linie die stalagmometrische Methode, neuerdings auch die Methode der Blasendruckmessung in Betracht. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen benutzt man oft die Methode der Messung der Steighöhe in Capillaren³, deren Prinzip S. 38 angedeutet ist⁴. Sehr einfach zu bedienen und daher vielfach (besonders in USA.) in Gebrauch ist der Ringabreißapparat von

¹ Zahlenwerte größtenteils nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1938f.

² Wahrscheinlichster Wert 7,42 (nach Freundlich: Kapillarchemie, 4. Aufl., Bd. 1, S. 31. 1930; s. auch Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd., S. 148).

³ In größerem Umfange zuerst von Ramsay u. Shields: Ztschr. physikal. Chem. 12, 433 (1893), angewandt; für Petroleum und andere Öle schon von Frankenheim: Poggendorffs Ann. 72, 177 (1847); 75, 229 (1848).

⁴ Ubbelohde: Petroleum 29, Heft 23 (1933), empfiehlt hierfür einen Apparat mit „hängendem Niveau“, der seinem S. 20 erwähnten neuen Viscosimeter ähnlich konstruiert ist.

P. Lecomte du Nouy¹, der — allerdings nur bei genügender B verschiedener Fehlerquellen² und ihrer Ausschaltung durch An geeigneter Korrekturen³ — recht genaue Werte liefern soll⁴. Die übrigen Methoden sind für die technische Analyse meist zu umständlich und zum Teil auch bei viscoseren Ölen nicht anwendbar.

α) Stalagmometermethode. Mit dem Stalagmometer (Abb. 25) von I. Traube⁵ bestimmt man das Gewicht oder das Volumen eines von einer genau definierten Fläche abfallenden Tropfens der Flüssigkeit im Vergleich mit der Größe eines von der gleichen Fläche abfallenden Tropfens Wasser.

Nach Tate⁶ wiegt der Tropfen, der von einer horizontalen kreisförmigen Fläche vom Radius r mm abfällt, $k\gamma$ mg, wobei k einen Proportionalitätsfaktor darstellt⁷. Nur bei besonderer Form der Tropffläche, z. B. bei Capillaren, deren Mundstück die in Abb. 26 gezeigte Form besitzt (a muß auf Hochglanz poliert sein), sind die Gewichte der abfallenden Tropfen genau proportional der Oberflächenspannung⁸. Dementsprechend ist die Zahl der Tropfen, welche ein bestimmtes Volumen einnehmen (bei Benutzung graduierter Stalagmometer), umgekehrt proportional γ und direkt proportional dem spez. Gew. der Flüssigkeit.



Abb. 25.
Stalagmo-
meter.



Abb. 26.
Stalagmo-
meter-
Mundstück.

Das Stalagmometer besteht aus einer geraden, im oberen Teil zu einer Kugel erweiterten, im unteren Teil capillaren Röhre, deren Mündung plan geschliffen ist. Die Röhre und besonders die Mündung müssen vor der Benutzung tadellos mit Bichromat und konz. H_2SO_4 gereinigt werden. Zur Eichung saugt man Wasser von 20° bis zur oberen Marke ein und läßt dann bei senkrechter Stellung der Röhre eine bestimmte Anzahl Tropfen (z. B. 20) ganz langsam (höchstens 3 Tropfen in 1 min) in ein verschließbares Wägläschen fließen, wobei man die Ausfließgeschwindigkeit durch einen mit einer feinen Capillare verbundenen, auf die Röhre aufgesetzten Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn regelt. Die Eichung wird nach nochmaliger Reinigung des Röhrehens so lange wiederholt, bis das

¹ P. Lecomte du Nouy: Journ. gen. Physiol. **1**, 521 (1919): Messung der Kraft, die zum Abreißen eines dünnen Platindrühringes von der Flüssigkeitsoberfläche erforderlich ist. Über andere (weniger bewährte) „Filzabreißapparate“ s. auch 6. Aufl. dieses Buches, S. 218.

² W. D. Harkins, T. F. Young u. L. H. Cheng: Science **64**, 333 (1926); Harkins u. H. F. Jordan: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1751 (1930); A. H. Nietz u. R. H. Lambert: Journ. physical Chem. **33**, 1460 (1929); N. E. Dorsey: Science **69**, 187 (1929).

³ B. B. Freud u. H. Z. Freud: Science **71**, 345 (1930); Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1772 (1930).

⁴ Harkins u. Jordan: Science **72**, 73 (1930).

⁵ Hersteller: C. Gerhardt, Bonn. ⁶ Tate: Philos. Magazine [4] **27**, 176 (1864).

⁷ k ist nicht gleich 2π , wie vielfach (nicht von Tate selbst) angegeben. Nach Th. Lohnstein: Ann. Physik [4] **20**, 237, 606 (1906); **22**, 767 (1907); Ztschr. physikal. Chem. **64**, 686 (1908); **84**, 410 (1913), ergibt die theoretische Ableitung, daß k überhaupt keine Konstante, sondern eine komplizierte Funktion von r/a ($a = \sqrt{2\gamma/d}$; d = spez. Gew. der Flüssigkeit) ist. Die scheinbare Gültigkeit des sog. Tateschen Gesetzes beruht nach Lohnstein darauf, daß bei praktischen Messungen r/a meistens zwischen 0,3 und 2,0 liegt, in welchem Bereich k nur zwischen $0,6 \cdot 2\pi$ und $0,7 \cdot 2\pi$ schwankt.

⁸ Ostwald-Luther: Physiko-chemische Messungen, 4. Aufl., S. 276. 1925.

Gewicht g der 20 Tropfen Wasser konstant bleibt. Bei Ölen bestimmt man dann nach Trocknung der Röhre in gleicher Weise das Gewicht g_1 derselben Anzahl Öltropfen.

Die gesuchte Oberflächenspannung des Öles ist dann

$$\gamma_{\text{Öl}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot g_1/g = 7,42 \text{ g}_1/g.$$

Da der Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung (etwa 0,3%) im Vergleich mit den durch sonstige Ursachen hervorgerufenen Schwankungen (bis 10%) der Ergebnisse¹ eine untergeordnete Rolle spielt, genügt es im allgemeinen, die Versuche bei Zimmertemperatur (15–20°) auszuführen.

Um den Einfluß der Adhäsion, welcher bei den verhältnismäßig großen Tropfflächen der Traubeschen Stalagmometer ziemlich erheblich ist, möglichst zu verringern, empfiehlt H. J. Fuchs², die Capillare spitz auszuziehen, so daß nur eine sehr kleine Tropffläche entsteht.

β) Blasendruckmethode. Zur Oberflächenspannungsbestimmung durch Messung des „maximalen Blasendrucks“³ eignet sich das Capillarimeter von H. Cassel⁴ (Abb. 27).

Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich im Düsengefaß Dg , welches mit einem Heizmantel H umgeben ist. Durch den Gummiball B wird im Innern des Niveaugefaßes Ng ein Überdruck erzeugt, der am Steigrohr des Manometers M abzulesen ist. Das Quecksilberventil V verhindert ein Zurücktreten der eingepumpten Luft, welche nur unter Blasenbildung durch die Düse D entweichen kann. Der „maximale Blasendruck“, der mittels der Spritze S genau eingestellt werden kann, ist derjenige Druck, bei welchem das letzte Luftbläschen aus der Düsenöffnung entweicht. Der in diesem Augenblick am Wassermanometer abgelesene Druck, vermindert um den Druck der über der Düse befindlichen Flüssigkeitssäule, ist gleich dem Capillardruck des aus der Düse heraustretenden Bläschens, welcher der Oberflächenspannung direkt, dem Durchmesser der Düsenöffnung umgekehrt proportional ist. Durch Eichung des Apparates mit Wasser von Zimmertemperatur ermittelt man den „Eichfaktor“, d. h. die je 1 cm Wasserdruck entsprechende Oberflächenspannung. Mittels des Heizmantels H kann die Temperatur der Versuchsflüssigkeit genau reguliert werden. Nähere Angaben über die Handhabung des Apparates enthält die Gebrauchsanweisung.

Während die stalagmometrische Methode sog. „dynamische“ Werte der Oberflächenspannung liefert, die von der jeweils erzielten Geschwindigkeit

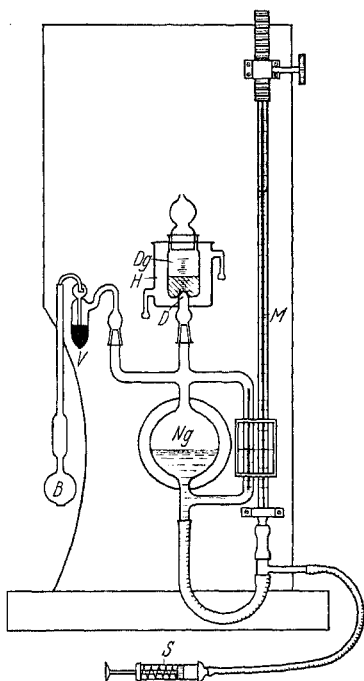


Abb. 27. Präzisionscapillarimeter nach Cassel.

¹ Siehe die Schwankungen der Einzelwerte für $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ in Tabelle 9.

² H. J. Fuchs: Biochem. Ztschr. **190**, 243 (1927); Hersteller des Apparats: H. L. Kobe, Berlin N 4, Hessische Straße 8–12.

³ Theorie siehe z. B. Ostwald-Luther: Physiko-chemische Messungen, 4. Aufl., S. 277/278. 1925.

⁴ H. Cassel: Chem.-Ztg. **53**, 479 (1929); Hersteller: Ströhlein & Co., Düsseldorf.

der Tropfenbildung und damit von der Viscosität der Versuchsstoffe sowie vom Randwinkel der Benetzung am Glase beeinflusst werden, kann man mit dem Blasendruckapparat nach Cassel annähernd die wahren „statischen“ Oberflächenspannungswerte erhalten; die Meßfehler sind umgekehrt proportional der Oberflächenspannung; bei reinem Wasser betragen sie nur etwa $\pm 0,5\%$, nehmen aber mit sinkender Oberflächenspannung zu.

b) Grenzflächenspannung zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten.

Je niedriger die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser bzw. wässrigen Lösungen ist, um so leichter kommt es zur Emulsionsbildung zwischen den beiden Phasen. Solche Emulsionen sind besonders störend bei Dampfturbinenölen (s. S. 362) sowie bei der Laugenraffination der Mineralöle oder fetten Öle.

In manchen Fällen ist wiederum die Bildung einer Öl-Wasseremulsion erwünscht, z. B. bei schweren Schiffsmaschinenölen, Emulsionszylinderölen, Bohrölen, Türkischrotölen, konsistenten Fetten, medizinischen Salben u. dgl.

Die Grenzflächenspannung von hochraffinierten säurefreien Ölen, Petroleum, Benzin usw. gegen reines Wasser ist so hoch, daß die durch kräftiges Durchschütteln gebildeten Emulsionen sich in verhältnismäßig kurzer Zeit wieder in zwei Schichten trennen und nur eine leichte Trübung der scharf gegeneinander abgegrenzten Flüssigkeiten zurückbleibt. Sie wird aber schon durch Spuren im Öl oder im Wasser kolloidal gelöster Stoffe so stark herabgesetzt, daß außerordentlich beständige Emulsionen entstehen können. Als Emulsionsbildner kommen in erster Linie Alkaliseifen in Betracht, ferner im Öl gelöste bzw. suspendierte Erdölarze, Schleimstoffe u. ä. Diese Stoffe, hauptsächlich die Alkaliseifen, bilden daher einen wesentlichen Bestandteil emulgierbarer Öle, z. B. der Bohröle. Die im Öl gelösten freien organischen Säuren (Fettsäuren, Naphthensäuren usw.) selbst erniedrigen zwar die Grenzflächenspannung gegen Wasser ebenfalls, aber viel weniger als im Wasser gelöste Alkaliseifen; sie wirken daher unter Umständen emulsionszerstörend, indem sie etwa vorhandene neutrale Alkaliseifen in nicht emulgierende saure Seifen verwandeln. Dagegen bilden sie natürlich mit alkalischem Wasser (z. B. sodahaltigem Kesselwasser) Seifen und damit um so stärkere Emulsionen. Es ist daher zweckmäßig, die Grenzflächenspannung von Ölen nicht nur gegenüber destilliertem Wasser, sondern auch gegenüber schwach alkalischem Wasser (0,01-n oder 0,001-n NaOH) zu messen, bzw. Emulgierungsversuche damit anzustellen. H. Dimmig¹ betrachtet das Verhältnis der Grenzflächenspannungen eines Turbinenöls gegen 0,01-n NaOH und gegen Wasser geradezu als Kriterium seiner Brauchbarkeit, und zwar soll dieser Quotient nicht kleiner als 0,75 sein (vgl. auch S. 367).

Die absoluten Werte der Grenzflächenspannungen einiger Flüssigkeiten gegen Wasser zeigen nachstehende Tabellen 10 und 11.

Im Vergleiche zu den Werten der Oberflächenspannung gegen Luft (Tabelle 9) zeigen die Grenzflächenspannungen der verschiedenen Öle gegen

¹ H. Dimmig: A.S.T.M.-Jber. 1923 des Comm. D 2, S. 48f.

Wasser viel stärkere Unterschiede. Besonders charakteristisch ist die hohe Grenzflächenspannung der Erdölkohlenwasserstoffe gegen Wasser, im Gegensatz zu den niedrigen Werten für fettes Öl (Olivenöl, Schmalzöl) und Fettsäure (Heptansäure), sowie die starke Erniedrigung der Grenzflächenspannung von Schmieröl durch Zusatz kleiner Mengen von Ölsäure, Kupferseife oder fetten Ölen.

Bestimmungsweise. Die Grenzflächenspannung flüssig/flüssig wird am besten ebenfalls stalagmometrisch bestimmt, und zwar in der Regel unter Benutzung umgebogener graduierter Stalagmometer, aus denen man das spezifisch leichtere Öl in dem Wasser oder der wässrigen Lösung tropfenweise aufsteigen läßt². Die Tropfengröße wird durch Zählung der von einem bestimmten Volumen gebildeten Tropfen ermittelt, da eine Wägung der Tropfen in diesem Falle natürlich nicht möglich ist. Bei klar durchsichtigen Ölen kann man ebensogut ein gewöhnliches graduirtes Stalagmometer verwenden, wenn man nicht das Öl, sondern das spezifisch schwerere Wasser bzw. die wässrige Lösung in das Stalagmometer füllt und die Tropfen im Öl untersinken läßt³. Nach L. Gurwitsch eicht man das Instrument mit Benzol, dessen Grenzflächenspannung gegen Wasser bei 20° 33,6—35,0 dyn/cm = 3,43—3,57 mg/mm, im Mittel 34,3 dyn/cm = 3,50 mg/mm

Tabelle 10. Grenzflächenspannung zwischen Wasser und organischen Flüssigkeiten bei 20°¹.

Organische Substanz	γ mg/mm
Benzin . . .	4,93
Benzol . . .	3,57 (3,43)
Chloroform . .	2,63
Heptansäure .	0,77
Octan . . .	5,18
Olivenöl . . .	1,85
Petroleum . .	4,93

Tabelle 11. Grenzflächenspannung zwischen Wasser und organischen Flüssigkeiten bei 25°⁴.

Organische Substanz	γ mg/mm
Benzol	3,48
Petroleum, water white	4,96
Hexadecylen	5,12
Dünnes Schmieröl . . .	5,23
Schmalzöl	2,04
Schmieröl 95 Saybolt	5,47
95 mit 1% Ölsäure .	3,06
95 10% „ .	1,70
95 10% Schmalzöl	2,77
135	5,52
220	4,82
220 mit 1% Kupferoleat.	3,12
220 „ 2,5% geblasenem	
Cottonöl	2,06
Terpentinöl	1,47
frisch destilliert	2,16

¹ Nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 243/244. Die in dyn/cm angegebenen Werte sind zum Vergleich mit den in Tabelle 9 angegebenen Zahlen für die Grenzflächenspannung gegen Luft durch Division mit 9,81 auf mg/mm umgerechnet.

² Genaue Beschreibung und Abbildung einer von H. Dimmig: A.S.T.M.-Jber. 1923 des Comm. D 2, S. 48f., benutzten Apparatur siehe z. B. Engler-Höfer: Das Erdöl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 59/60.

³ E. M. Johansen: Ind. engin. Chem. 16, 132 (1924); C. 1924, I, 1724.

⁴ Nach E. M. Johansen: l. c. Die in dyn/cm angegebenen Mittelwerte der gut übereinstimmenden Ergebnisse (auf zwei verschieden konstruierten Apparaten bestimmt) sind auf mg/mm umgerechnet.

beträgt. Die ermittelten Tropfenvolumina werden nicht auf absolute Gewichte (im Vakuum), sondern auf relative Gewichte (unter Berücksichtigung des Auftriebes im Wasser) umgerechnet, indem man sie statt mit den spez. Gew. der Versuchsf Flüssigkeiten mit den Differenzen ihrer spez. Gew. gegenüber dem spez. Gew. des Wassers multipliziert. Sind also die Volumina der gleichen Anzahl Tropfen (z. B. 100) von Benzol und dem zu untersuchenden Öl bei 20° v_1 bzw. v_2 , ihre Dichten bei 20° $d_1 = 0,879$ bzw. d_2 , die Dichte des Wassers $d_3 = 0,999$, so wird die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Wasser bei 20°

$$\gamma = \frac{34,3 \cdot v_2 (d_3 - d_2)}{v_1 (d_3 - d_1)} = \frac{34,3 \cdot v_2 (0,999 - d_2)}{v_1 \cdot 0,120} \text{ dyn/cm} = \frac{3,50 \cdot v_2 (0,999 - d_2)}{v_1 \cdot 0,120} \text{ mg/mm.}$$

c) Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern.

Die Grenzflächenspannung zwischen den Schmiermitteln und den zu schmierenden Maschinenteilen, also in erster Linie zwischen Öl und Stahl, ist von Wichtigkeit für die Bildung des Schmierfilms, der um so leichter entsteht, je kleiner diese Grenzflächenspannung ist. Diese Größe ist jedoch nicht unmittelbar meßbar.

Die Bestimmung des Randwinkels, den ein Öltropfen mit einer Metallunterlage bildet, und der — von anderen Kräften abgesehen — um so größer ist, je höher die Grenzflächenspannung zwischen Öl und Metall ist, könnte einen Vergleichsmaßstab für letztere Größe liefern; die bisher in der Literatur beschriebenen Apparate zur Randwinkelmessung¹ scheinen aber noch keinen allgemeineren Eingang in die Praxis gefunden zu haben, so daß von ihrer Beschreibung vorläufig abgesehen werden soll. Nach R. M. Deeley² und L. Archbutt³ werden die Vorgänge an der Grenzfläche fest/flüssig wesentlich durch chemische Einflüsse bedingt, so daß wohl auch die Randwinkelgröße keine einfache Funktion der physikalischen Grenzflächenspannung darstellt (vgl. S. 316).

Die Grenzflächenspannung flüssig/fest ist für die Flotation (Schwimm- aufbereitung) von erheblicher Bedeutung (s. S. 973).

7. Übergang vom festen zum flüssigen Agg Schmelzpunkt, Erweichungspunkt, Fließpunkt, Tropfpunkt.

Als mehr oder weniger komplizierte Gemische von zum Teil kolloidalem Charakter zeigen die festen oder salbenartigen Fette und Erdölprodukte in der Regel nicht so scharfe Schmelzpunkte wie chemische Individuen. Der Schmelzvorgang erstreckt sich vielmehr häufig über ein größeres Temperaturintervall (z. B. $2-4^{\circ}$), innerhalb dessen zunächst Erweichen, dann Durchscheinendwerden und zuletzt klares Schmelzen zu beobachten ist. Es ist deshalb richtiger, bei solchen Stoffen nicht einen Schmelzpunkt, sondern das Schmelzintervall (z. B. $50-52^{\circ}$) vom Beginn des Schmelzens bis zum völligen Klarwerden der Schmelze anzugeben. Wird nur eine einzige Temperatur als Schmelzpunkt genannt, so ist darunter das Ende des Schmelzens zu verstehen.

¹ Z. B. Thetameter nach v. Dallwitz-Wegener; Randwinkelmesser nach D.R.P. 348018, Kl. 42 I, Gr. 7, vom 9. April 1920, der Ölwerke Stern-Sonnenborn, A.-G.; Apparat von O. Herstad, D.R.P. 507358 (1926); Kolloid-Ztschr. 55, 169 (1931).

² R. M. Deeley: Engineering 108, 788 (1919); Proc. Phys. Soc. 32, 11, 15 (1920).

³ L. Archbutt: Journ. Soc. chem. Ind. 40, T 287 (1921); vgl. P. Weong: Contribution à l'étude du graissage, S. 13f. Paris 1926.

Zur Schmelzpunktsbestimmung bei farblosen oder nur schwach gefärbten, homogen schmelzenden Stoffen, die, wie Paraffin, Ceresin, Stearinsäure u. dgl. unmittelbar oberhalb des Schmelzpunktes sehr dünnflüssig sind, dient meist die in der organischen Chemie übliche Capillarrohrmethode. Bei dunklen, z. B. pechartigen, beim Erweichen zunächst sehr zähflüssigen Produkten, sowie bei inhomogen schmelzenden konsistenten Fetten läßt sich der Schmelzpunkt nach dieser Methode nicht bestimmen. Statt dessen bestimmt man z. B. bei Pechen, Asphalt usw. in der Regel den Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow, bei konsistenten Fetten, auch bei Vaseline, den Tropfpunkt nach Ubbelohde.

a) Schmelzpunkt im Capillarrohr. Eine nähere Beschreibung dieses allgemein bekannten Verfahrens dürfte sich hier erübrigen. Die für die Untersuchung von Fetten vorgeschriebenen besonderen Verfahren s. S. 745.

b) Fließpunkt, Tropfpunkt, Fadenlänge. (Apparat von Ubbelohde¹, Abb. 28 und 29².) Auf das untere Ende eines Einschlußthermometers (Spezialthermometer, Meßbereich 0—110° oder 50—160° oder 100—210° bei 1 mm Gradlänge) ist eine zylindrische Metallhülse 1 aufgekittet, auf welche mit Gewinde eine zweite Metallhülse 2 aufgeschraubt werden kann. Diese zweite Metallhülse besitzt seitlich eine kleine Öffnung (zum Druckausgleich) und im unteren Teile drei Sperrhäkchen. In diese Hülse hinein paßt ein zylindrisches, nach unten sich verjüngendes Glasröhrchen 3 (Glasnippel) von 12 bis 12,5 mm Länge, etwa 1,3 mm Wandstärke und einem Durchmesser der Nippelöffnung von 3—3,2 mm. Der Nippel trägt unten an seiner Öffnung einen in die angegebene Länge des Nippels eingerechneten, 2 mm hohen Wulst. Die Sperrhäkchen gestatten, diesen Tropfpunktsnippel so in die Metallhülse hineinzuschieben, daß das Quecksilbergäß des Thermometers ($6 \pm 0,6$ mm lang, $3,5 \pm 0,4$ mm Ø), welches mit dem unteren Teil der Metallhülse 2 abschneiden muß, überall gleich weit von den Wandungen des Nippels entfernt ist.

Gefäß 3 wird mit der zu prüfenden Masse durch Hineindrücken oder Hineinstreichen unter Vermeidung des Einschlusses von Luftblasen gefüllt, die überschüssige Masse wird oben glatt abgestrichen, der Apparat parallel seiner Achse bis zu den Sperrhäkchen eingeführt und auch an der unteren Seite von jedem Substanzüberschuß befreit. Feste Massen (Paraffin, Ceresin, Pech usw.), welche beim Einstecken des Nippels das Thermometer zerbrechen könnten, werden geschmolzen in den mit der kleinen Öffnung auf eine Glasplatte gestellten Nippel gegossen; noch ehe sie völlig erstarrt sind, wird von oben her das Thermometer aufgesteckt. Bei der Prüfung von Pech u. dgl. stellt man den gefüllten Nippel auf der Glasplatte vor dem Einsetzen des Thermometers einige Zeit in ein Heißluftbad und läßt das Pech völlig zusammenschmelzen, so daß etwaige Luftblasen entweichen³. Der Apparat wird dann in einem 4 cm weiten, 20 cm langen Reagenrohr (40 DENOG 30) durch Kork befestigt und durch ein Wasserbad (Becherglas von 1 l Inhalt auf Asbestdrahtnetz) so erhitzt, daß von etwa 10° unterhalb des Fließpunktes an der Temperaturanstieg 19°/min beträgt. Hochschmelzende Fette erhitzt man statt in einem Wasserbad in einem Bad von Glycerin oder Paraffinöl. Diejenige Temperatur, bei welcher

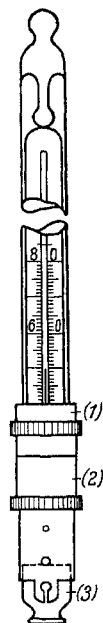


Abb. 28.
Tropfpunkts-
apparat nach
Ubbelohde.

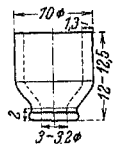


Abb. 29.
Glasnippel
zum Tropf-
punkts-
apparat nach
Ubbelohde.

¹ Der Apparat wird auf Wunsch mit einem von Prof. Ubbelohde ausgestellten Prüfschein geliefert.

² „Richtlinien“, 5. Aufl., S. 67. 1928; Normblatt DIN-DVM 3654.

³ Der Deutsche Straßenbauverband schreibt für die Prüfung von Asphalt und Pech die Verwendung von Kupfernippeln vor (vgl. S. 410).

sich eine deutliche Wölbung am unteren Ende des Nippels zu bilden beginnt, ist der Fließpunkt, diejenige, bei welcher der erste Tropfen des geschmolzenen Gemisches von Seife¹ und Öl abfällt, der Tropfpunkt.

Infolge des Temperaturgefälles von der äußeren Seite der Fettschicht bis zur Thermometerkugel wird die Fettschicht um etwa 0,50° höher erwärmt, als das Thermometer anzeigt; jedoch wird diese Differenz in der Praxis vernachlässigt.

Auch für den herausragenden Quecksilberfaden ist nach den „Richtlinien“ keine Korrektur anzubringen.

Prüfmenge: 2–3 g.

Meßgenauigkeit. Bei richtig gebautem Apparat sollen Wiederholungsversuche um nicht mehr als $\pm 2^\circ$ differieren.

Bei der Prüfung von Asphalt, Pech usw. bestimmt man außer dem Tropfpunkt mitunter noch die Fadenlänge, indem man mit einem Fettstift auf dem Becherglase die Entfernung des Tropfens von der Ausflußöffnung bezeichnet, bei welcher der beim Tropfvorgang sich bildende Faden zerrißt. Die Entfernung wird alsdann auf dem Glase ausgemessen und in Zentimetern angegeben.

c) Die speziell für die Untersuchung von Pechen usw. ausgebildeten Methoden (Kraemer-Sarnow, Ring und Kugel usw.) s. S. 408 f.

8. Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand; Erstarrungspunkt (Stockpunkt).

Während chemisch einheitliche, krystallinisch erstarrende Körper, z. B. Stearinsäure, oder Gemische mehrerer solcher Körper von nahe beieinanderliegenden Schmelzpunkten, z. B. Hartparaffin, infolge der beim Erstarren freiwerdenden Schmelzwärme scharfe, durch längere Temperaturkonstanz bei langsamer Abkühlung gekennzeichnete Erstarrungspunkte zeigen, erfolgt der Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand bei Mineralölen und fetten Ölen bei fortgesetzter Abkühlung in der Regel ganz allmählich, indem entweder — z. B. bei glasig erstarrenden, paraffinfreien Schmierölen überhaupt kein Unstetigkeitspunkt in der Konsistenz, sondern nur eine stetige Viscositätssteigerung auftritt oder aus dem ja stets vorliegenden Gemisch verschiedener Stoffe die höchstschmelzenden Anteile sich zuerst in fester Form ausscheiden (Trübungspunkt) und bei weiterer Abkühlung die ganze Masse zum Erstarren bringen². Bei paraffinhaltigen Mineralölen ist zum Erstarren die ungestörte Ausbildung eines Netzes von Paraffinkrystallen erforderlich, so daß die Erstarrung durch Rühren verzögert wird; bei einzelnen fetten Ölen dagegen, die sich bei ruhiger Abkühlung leicht unterkühlen lassen (besonders Rüböl und verwandte Öle), wirkt Rühren beschleunigend auf die Erstarrung³, vielleicht auch dadurch, daß das Rühren einen Übergang der niedrigschmelzenden metastabilen Triglyceride in die höherschmelzenden stabilen Formen begünstigt (s. S. 642). Der „Erstarrungspunkt“ eines Öles hängt daher einerseits von der Behandlung des Öles während der Abkühlung (Rühren oder Nichtrühren) ab, andererseits davon, bei welchem Viscositätsgrad man bei der jeweiligen Prüfmethode keine Bewegung

¹ Scheiden sich, z. B. bei hochschmelzenden Fetten, beim Erwärmen zunächst klare Öltropfen aus, so ist der Versuch weiter fortzusetzen. Erst das Abfallen eines fadenziehenden, meist trüben Öl-Seifentropfens bezeichnet den wahren Tropfpunkt. Bei hochschmelzenden Fetten ist eine genaue Fließ- und Tropfpunktsbestimmung nicht immer möglich.

² Vgl. hierzu H. Vogel: Erdöl und Teer 3, 534 (1927).

³ Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 18, 287 (1895); Untersuchung der Schmiermittel, 1897. S. 64.

des Öles mehr wahrnehmen kann. Der Erstarrungspunkt ist bei Ölen somit keine eindeutig bestimmte physikalische Konstante, sondern von der Apparatur und der Arbeitsweise mehr oder weniger abhängig. Auch die Behandlung des Öles vor der Abkühlung ist von Einfluß: Erhitzt man ein Öl, bevor es auf die Prüftemperatur abgekühlt wird, erst einige Zeit auf 100°, so findet man bei anschließender lstd. Abkühlung auf die Prüftemperatur in manchen Fällen, besonders bei paraffinhaltigen Ölen, tiefere Erstarrungspunkte, als wenn man das Öl schon vor der Prüfung längere Zeit auf niedriger Temperatur hält¹. Andererseits kann auch eine nur kurze Erwärmung eines Öles auf 25° seinen Erstarrungspunkt wesentlich nach oben verschieben². Da die Krystallisation des Paraffins auch bei gleichartiger Behandlung des Öles nicht immer in gleicher Weise erfolgt, treten bei paraffinhaltigen Ölen oft erhebliche Differenzen der Stockpunkte bei Parallelversuchen auf.

Bei der Stockpunktsprüfung in engen Reagensgläsern wirkt auch die Oberflächenspannung des Öles einer Bewegung der Öloberfläche entgegen, die Stockpunkte fallen daher höher aus als in weiteren Gläsern (z. B. beim Richtlinienverfahren). Ein geringer Wassergehalt verstärkt die an sich schon große Neigung der Öle zur Unterkühlung, sie müssen daher vor der Stockpunktsbestimmung entwässert werden.

Bei Paraffin, Stearin u. dgl. dient die Bestimmung des Erstarrungspunktes wegen ihrer größeren Schärfe neben oder an Stelle der Schmelzpunktsbestimmung zur Charakterisierung und Klassifizierung des Materials. Bei Fetten bzw. Fettsäuren ist der Erstarrungspunkt („Titer“ eines Fettes, s. S. 746) teils Qualitätsmerkmal, teils kann er auch zur Identifizierung dienen.

Bei Schmierölen bildet der Stockpunkt ein Kriterium für ihre Verwendbarkeit an Schmierstellen, die längere Zeit tiefen Temperaturen ausgesetzt sind (Kältemaschinen, Automobile, Flugzeuge, Eisenbahnwagen u. dgl.). Von diesen besonderen Fällen abgesehen, spielt der Stockpunkt, da die Öle meist nur salbenartig erstarren, für den Schmiervorgang selbst nur eine untergeordnete Rolle, wie auch aus der vielfachen Verwendung salbenartiger Schmierfette hervorgeht. Die durch die Reibung der bewegten Maschinenteile erzeugte Wärme dürfte stets ausreichen, um ein nicht zu tief unter den Stockpunkt abgekühltes, erstarrtes Öl wieder aufzuschmelzen. Dagegen ist der Stockpunkt bei gewissen Ölungsvorrichtungen (Tropf-, Dochtöler) für die Zufuhr des Öles zu den Schmierstellen von Bedeutung, ferner für die richtige Funktion von Transformatoren- und Schalterölen, für das Umfüllen der Öle aus Fässern und Kannen, für das Pumpen von Heizölen usw. Da aber in diesen Fällen Störungen nicht erst beim wirklichen Festwerden des Öles, sondern schon beim Überschreiten bestimmter Viscositäten auftreten, so erscheint es im allgemeinen zweckmäßiger, solche Viscositätsgrenzen für die tiefsten praktisch in Frage kommenden Temperaturen festzusetzen, als Grenztemperaturen für die Stockpunkte vorzuschreiben. In diesem Sinne sind z. B. die Lieferbedingungen und Prüfmethoden der Deutschen Reichsbahn (S. 51 u. 350) sowie die italienischen

¹ Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 7, 119 (1889); 10, 126 u. 283 (1892); 11, 113 (1893); Gurwitsch: Petroleum 19, 183 (1923).

² Holde: Untersuchung der Schmiermittel, 1897. S. 72/73.

Mineralölnormen aufgestellt. Für die Verwendung von Schmierölen in Tropf- oder Dochtölern wäre die obere Viscositätsgrenze nach H. Vogel¹ auf etwa 1000 Poisen festzusetzen.

Prüfungsverfahren.

Bei der Prüfung von Schmierölen ist zu unterscheiden, ob man genau die Lage des Stockpunktes bestimmen oder nur feststellen soll, ob das Öl bei einer vorgeschriebenen niedrigen Temperatur flüssig ist. Der zweite, einfachere Fall bildet die Regel, wenn die Erfüllung von Lieferbedingungen für ein bestimmtes Öl (z. B. Eismaschinenöl, Automobilmotorenöl) zu prüfen ist.

Im ersten Fall wird zweckmäßig die ungefähre Höhe des Stockpunktes durch einen Vorversuch ermittelt.

Hierzu füllt man das Öl etwa 3 cm hoch in ein mit Thermometer versehenes, gewöhnliches Reagensglas (s. Abb. 30), setzt dieses mittels eines Korkens in ein als Luftbad dienendes 3–4 cm weites Reagensglas ein und kühlt die Probe durch eine Kältemischung aus Eis und Viehsalz ab. Durch momentanes Herausnehmen des Probeglasses aus der Kältemischung und Neigung des Glases überzeugt man sich, bei welcher Temperatur das Öl feste Ausscheidungen zeigt oder zu erstarren beginnt. Der wahre Erstarrungspunkt liegt jedenfalls nicht tiefer als die so gefundene Temperatur, er kann aber, je nach der Unterkühlungsneigung des betreffenden Öles, um einen bis mehrere Grade höher liegen.

Beim Hauptversuch muß man das zu prüfende Öl in der Regel mindestens 1 h lang auf der Versuchstemperatur halten, damit das schlecht wärmeleitende Öl durchweg die richtige Temperatur annimmt und die Paraffinteilchen u. ä. völlig auskristallisieren können. Zur Erzeugung konstanter tiefer Temperaturen dienen gefrierende Salzlösungen, z. B. von folgender Zusammensetzung²:

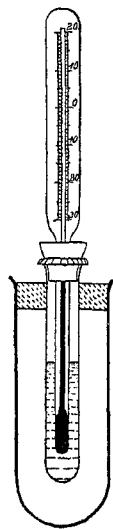


Abb. 30.
Apparat zur
Kälteprüfung
(Vorversuch).

Gefrier- punkt °C	Auf 100 g H ₂ O g :	refrac- punkt °	Auf 100 g H ₂ O
— 3	13 KNO ₃	— 10	22,5 KCl
	13 KNO ₃ + 2 NaCl	— 14	20 NH ₄ Cl
	13 KNO ₃ + 3,3 NaCl	— 15 bis	25 NH ₄ Cl
		— 15,4	
— 8,7	35,8 BaCl ₂ + 2 H ₂ O		

Die Salzlösungen werden durch Mischungen von etwa 1 Teil Viehsalz und 2 Teilen feingemahlenem Eis³ oder Schnee (—21°) zu langsamem Gefrieren gebracht; bei öfterem Umrühren und Abstoßen der an den Gefäßwänden auskristallisierten Masse bleiben sie so lange auf der Temperatur der jeweiligen Gefrierpunkte, als noch genügend flüssige Phase neben der festen vorhanden ist. Temperaturen von —20 bis —21° hält man durch Mischungen von Viehsalz und Eis (1 : 2) konstant, solche bis —78° erhält man durch Einbringen von festem Kohlendioxyd in Alkohol oder Benzin. Temperaturen bis —35° lassen sich auch auf dem mit Ätherverdampfend arbeitenden Apparat von Stelling, Hamburg, erzielen, dessen Benutzungsweise für das Arbeiten im 15 mm weiten Reagensglas aus Abb. 31 ersichtlich ist. Die entsprechende Anordnung für das Richtlinienverfahren zeigt Abb. 32.

Vorbehandlung. Beim Reagensglas-, U-Rohr- und Richtlinienverfahren wird das wasserfreie Öl vor dem Versuch 10 min lang auf 50° erwärmt, hierauf 1/2 h im Wasserbade auf +20° abgekühlt und dann unmittelbar auf die

¹ H. Vogel: DVM-Druckschrift Nr. 80, März 1930, S. 7.

² Hoffmeister: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 7, 24 (1889).

³ Zur Eiszerkleinerung für diesen Zweck hat sich eine sog. „Eisschabernaschine“ des Alexanderwerks, Remscheid, bestens bewährt.

Prüfungstemperatur (z. B. -10°) gebracht. Daneben ist eine Probe ohne vorheriges Erwärmen zu prüfen. Beim amerikanischen (A.S.T.M.-) Verfahren ist eine etwas abweichende Vorbehandlung üblich (s. u.). Bei der Prüfung reiner Mineralöle ist aus den oben erwähnten Gründen Bewegung während des Abkühlens zu vermeiden. Bei fetten Ölen oder Gemischen von Mineralölen mit fetten Ölen kühlt man außerdem eine Probe unter kurzem Umrühren mit einem Glasstab ab. Das Erstarren fetter Öle erfordert mitunter viele Stunden; z. B. wurden einzelne Rübölproben erst nach über 24std. Abkühlung auf 0° (unter wiederholtem Umrühren) fest. Bei Differenzen zwischen den mit und ohne Rühren erhaltenen Resultaten ist stets die höhere (obere) Temperatur der wahre Stockpunkt. (Dies gilt allerdings nicht für die

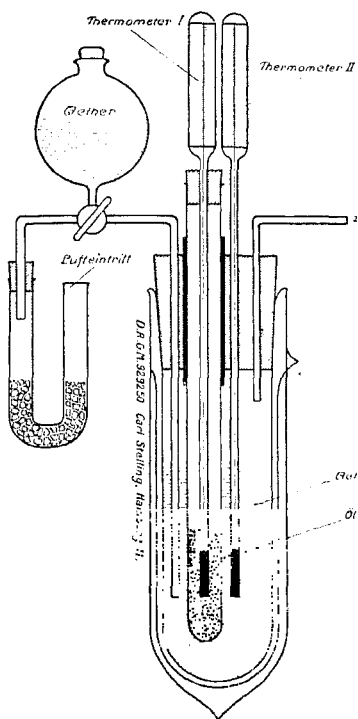


Abb. 31. Apparat zur Stockpunktbestimmung mit Ätherverdampfung (Reagenzglasverfahren) nach Stelling.

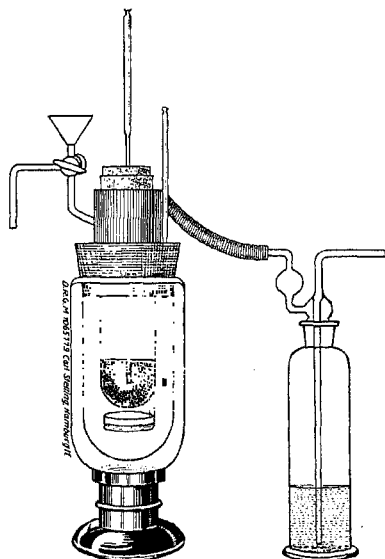


Abb. 32. Apparat zur Stockpunktbestimmung mit Ätherverdampfung (Richtlinien) nach Stelling.

Beurteilung eines Öles nach den „Richtlinien“ oder den „Wizöff-Methoden“, nach denen das Öl, ohne Rücksicht auf seine chemische Natur, bei der Stockpunktbestimmung nicht bewegt werden darf.)

a) Reagenzglasverfahren.

Bei diesem Verfahren stellt man nur durch Augenschein unter Neigen des Glases nach 1std. Abkühlung des Öles fest, ob das Öl bei der Versuchstemperatur tropfbar flüssig bleibt oder salbenartig bzw. talgartig erstarrt (Apparatur von Hoffmeister, l. c.).

Die als Kälteüberträger dienende, mit einem Kältethermometer versehene Salzlösung befindet sich im emaillierten, 12 cm breiten Topf *a* (Abb. 33), die Kältemischung von Eis und Salz im irdenen, mit Filz umwickelten Topf *b*, der zur besseren Wärmeisolierung mit einem aus zwei Hälften bestehenden ringförmigen hölzernen Deckel bedeckt ist. Unterkühlung der gefrierenden Salzlösungen vermeidet man

durch Abstoßen der gefrorenen Teile von den Wandungen des Topfes und zeitweises Herausnehmen des Topfes aus der Kältemischung. Die Proben werden mittels einer Pipette oder eines Trichters bis zu einer 3 cm hoch angebrachten Marke in 15 mm weite Reagensgläser ohne Thermometer eingefüllt, wobei die Glaswand oberhalb des Ölspiegels nicht benetzt werden darf, und in dem Gestell *c d e f g h*,

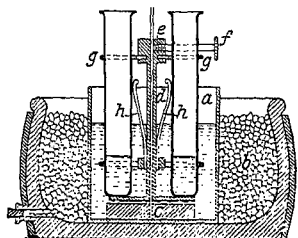


Abb. 33. Apparat zur Kälteprüfung (Reagensglasverfahren).

das 8 Gläser faßt, 1 h abgekühlt. Durch 1 min langes Neigen der Gläser im Kältebade wird die Konsistenz der Öle festgestellt: Zeigt sich beim darauffolgenden Herausnehmen des Glases aus dem Bade keine Verschiebung des Meniscus und keine einseitige Benetzung der Glaswand mit Öl, so gilt das Öl als erstarrt; je nachdem ein in einer zweiten Probe mit dem Öl abgekühlter Glasstab beim Anheben das Glas mithebt oder nicht, gilt das erstarrte Öl als dick- oder dünn-salbenartig.

Prüfmenge: 10–15 ccm.

Meßfehler. Je nach der Natur des Öles $\pm 1^{\circ}$ bis $\pm 5^{\circ}$.

b) Richtlinienverfahren¹.

Diese Methode unterscheidet sich von dem vorstehend beschriebenen Verfahren durch Verwendung weiterer Prüfgefäße und durch Messung der Temperatur im Öl, ferner dadurch, daß die Konsistenzprüfung nicht erst nach Ist-d. Abkühlung des Öles auf konstante Temperatur, sondern bei sinkender Temperatur von 2 zu 2^o festgestellt wird. Hierdurch können unter Umständen bei den gleichen Ölen tiefere Erstarrungspunkte gefunden werden als nach a).

Ein etwa 18 cm langes, 4 cm weites Reagensglas wird bis zu einer 40–45 mm hoch angebrachten Marke mittels Pipette oder Trichter mit dem zu prüfenden Öl so gefüllt, daß kein Öl am Rande herunterfließt.

In die Mitte des Öles wird ein Kältethermometer (Meßbereich – 38 bis + 50^o bei Quecksilberfüllung, – 50 bis + 30^o bei Alkoholfüllung, Gradlänge 1 mm, Beginn der Skala 18 cm über dem Boden des Quecksilber- bzw. Alkoholgefäßes), das durch einen auf das Reagensglas passenden Korken senkrecht gehalten wird, derart eingeführt, daß das untere Ende der Quecksilberkugel etwa 17 mm über dem Boden des Reagensglases steht und das obere Ende der Quecksilberkugel sich einige Millimeter unter dem Ölniveau befindet. Bei besonders kurzen oder langen Quecksilberbehältern muß entsprechend weniger oder mehr Öl eingegossen werden. Bei einer durchschnittlichen Dicke des Thermometergefäßes von 5 mm sind dann die Thermometerwandungen überall gleich weit (17 mm) von den Wandungen des Reagensglases entfernt.

Das Reagensglas mit dem Öl wird wie bei a) in senkrechter Stellung in einer durch eine Kältemischung zum Gefrieren gebrachten Salzlösung langsam abgekühlt, wobei die Gefrierlösung mindestens 1 cm über die Öloberfläche ragen muß.

Beim Herausnehmen und Neigen des Glases von 2 zu 2^o, wobei Bewegung des Thermometers unbedingt zu vermeiden ist, sieht man, wie das Öl ringförmig von außen nach innen erstarrt.

Die Temperatur, bei der sich beim Neigen unmittelbar am Thermometer keinerlei Wulst und bei 10 sec Kippdauer keine sichtbare Bewegung mehr zeigt, gilt als Stockpunkt.

Prüfmenge: 50–60 ccm.

Meßfehler: $\pm 3^{\circ}$; je nach der Natur des Öles unter Umständen noch größer.

c) U-Rohr-Verfahren der Reichsbahnverwaltung zur Bestimmung des Fließvermögens in der Kälte (auch italienische Modifikation dieses Verfahrens).

Dieses etwas umständliche, aber wesentlich exaktere, zahlenmäßig vergleichbare Werte für das Fließvermögen der Öle in der Kälte liefernde Verfahren (Abb. 34) stellt, wie oben schon gesagt, eine Art Viscositätsbestimmung für sehr zähflüssige Öle dar.

Versuchsausführung. Das in der Probeflasche gut durchgeschüttelte Öl wird zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen durch ein Sieb von $\frac{1}{3}$ mm Maschenweite gegossen. Zur Berücksichtigung der Einflüsse von Erhitzung auf den Kältepunkt werden zwei unerhitzte und

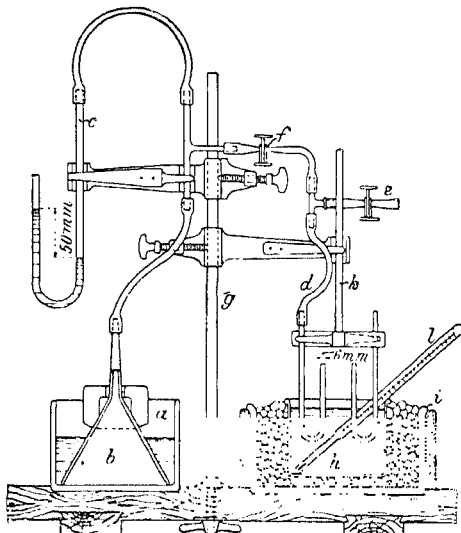


Abb. 34. U-Rohr-Kälteprüfer der Deutschen Reichsbahn.



Abb. 35. Einfüllpipette zum U-Rohr-Kälteprüfer.

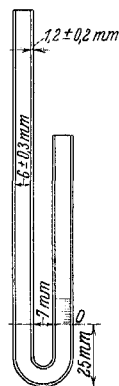


Abb. 36. U-Rohr zum Reichsbahn-Kälteprüfer.

zwei 10 min im Wasserbade auf 50° erhitzte, dann $\frac{1}{2}$ h bei $+20^{\circ}$ belassene Proben geprüft.

Die Öle werden mittels kleiner, mit Gummiball versehener Pipetten (Abb. 35) in U-förmige Proberöhrchen (Abb. 36) durch den längeren Schenkel bis zu der in jedem Schenkel in 25 mm¹ Höhe befindlichen 0-Marke eingefüllt, oberhalb deren sich beim kürzeren Schenkel eine Millimeterteilung anschließt.

Der oben durch die Schlauchklemme *f* und das Wassermanometer *c* abgeschlossene, durch ein Bleigewicht beschwerte Trichter *b* wird auf das Wasser im Gefäß *a* gesetzt. Hierdurch entsteht in dem Trichter und dem anschließenden Luftraum in den Verbindungsschläuchen und Röhren ein der Niveaudifferenz des Wassers im Trichter und außerhalb desselben entsprechender Druck, der im Manometer wird. Die Einstellung des Druckes auf genau 50 mm Wassersäule. Zugießen von Wasser in *a* oder Lüften des Quetschhahnes *f*, wobei Quetschhahn *e* geöffnet ist.

Nach Ist. Abkühlung der Proben in der gefrierenden Salzlösung, wobei sich die Oberfläche der Ölproben mindestens 1 cm unter der Oberfläche der Gefrierlösung befinden soll, wird der Quetschhahn *e* von dem Schlauch des Dreiwegstücks abgezogen, damit während des nunmehr folgenden Aufsetzens der Schläuche

¹ Nicht, wie früher üblich, 30 mm. (Briefl. Mitt. der Deutschen Reichsbahn-Ges. vom 10. 4. 1930.)

mit dem „Beobachtungsrohr“ verbunden, in dessen horizontalen Teil etwas gefärbtes Wasser eingefüllt wird, so daß es eine etwa 1 cm lange bewegliche Marke bildet. Der enge Ansatz auf der Thermometerseite des U-Rohres ist über einen Zweifelhahn *A* mit der aus der Figur erkennbaren Einrichtung zur Erzeugung und Messung eines konstanten Überdruckes von 50 mm Wassersäule verbunden (auch die Anordnung der Abb. 34 dürfte zweckmäßig sein), die gegenüberliegende enge Öffnung ist durch Glashahn *B* verschlossen.

Das zunächst auf 212° F (100° C) erhitzte und dann wieder auf eine mindestens 15° F (8° C) über dem erwarteten Stockpunkt liegende Temperatur abgekühlte Öl wird bis zur Marke in das mit Thermometer versehene U-Rohr eingefüllt; hierauf wird die ganze Apparatur gemäß Abb. 38 zusammengesetzt, der Druck im Druckerzeuger auf 50 ± 1 mm eingestellt und die Temperatur des Kältebades so reguliert, daß die Öltemperatur während der letzten 10° F bis zum Stockpunkt (bzw. der

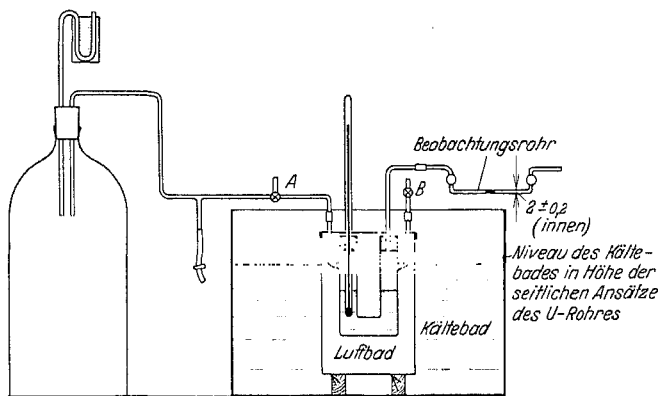


Abb. 38. Englische Standard-Apparatur zur Bestimmung des Setting Point.

tiefsten, in Aussicht genommenen Prüftemperatur) gleichmäßig um 1° F/min sinkt. Dabei ist das U-Rohr über Hahn *A* und *B* mit der Außenluft verbunden. Zur Konsistenzprüfung schließt man von Grad zu Grad Hahn *B* und verbindet Hahn *A* mit dem Druckerzeuger, wobei jede Bewegung der Oberfläche durch eine Verschiebung des Wassertropfens im Beobachtungsrohr angezeigt wird. Solange das Öl noch ziemlich flüssig ist, darf man den Druck immer nur einen Augenblick lang einwirken lassen; nach jeder Messung stellt man im U-Rohr durch Drehen der Hähne *A* und *B* sofort wieder den Außendruck her. Bei weiterer Abkühlung läßt die Bewegung des Wassertropfens nach, so daß man den Druck etwas länger einwirken lassen kann. Als Stockpunkt (Setting Point) gilt diejenige Temperatur, bei welcher der Wassertropfen nach einem leichten anfänglichen Ruck weitere 10 sec lang keine Bewegung mehr zeigt.

e) Amerikanisches Verfahren zur Bestimmung des Trübungspunktes (Cloud Point) und Fließpunktes (Pour Point)¹.

Der Trübungspunkt, der nur bei solchen Ölen bestimmt wird, die in 38 mm dicker Schicht durchsichtig sind, ist diejenige Temperatur, bei der Paraffin oder andere feste Stoffe sich auszuscheiden beginnen; der Fließpunkt ist die niedrigste Temperatur, bei der das Öl gerade noch fließt, wenn es ohne Erschütterung unter ganz bestimmten Bedingungen abgekühlt wird.

¹ A.S.T.M.-Jber. 1929 des Comm. D 2, 1927. S. 37, Meth. 20. 12.

Technical paper 323 B, Washington

Zur Prüfung (Abb. 39) dient ein zylindrisches Glasgefäß *a* (etwa 12 cm lang, etwa 32 mm Ø) mit flachem Boden und einer Strichmarke (51—57 mm über dem Boden), welche die Füllhöhe angibt. In das Glasgefäß wird mittels Korkens ein in 1° C geteiltes Kältethermometer *b* (Meßbereich — 38 bis + 50° C, mit Quecksilber, bzw. — 60 bis + 20°, mit rotgefärbtem Toluol od. dgl. gefüllt) so eingesetzt, daß bei Bestimmung des Trübungspunktes das Quecksilbergefäß den Boden berührt, während bei Bestimmung des Fließpunktes das untere Ende der Thermometercapillare 3 mm unter dem Ölspiegel liegt. Das Prüfrohr taucht nur zur Bestimmung sehr tief liegender Fließpunkte direkt in die Kältemischung ein; sonst wird es in ein von dieser umgebenes zylindrisches (Glas- oder Metallgefäß *d* (etwa 114 mm lang, etwa 45 mm Ø) eingesetzt, dessen flacher Boden mit einer 6 mm dicken Korkscheibe *e* bedeckt ist, so daß zwischen den Wandungen der beiden Behälter eine etwa 5 mm dicke, einen lang-samen Wärmeaustausch ermöglichende Luftschicht vorhanden ist. Die konzentrische Stellung des Prüfrohrs wird durch einen etwa 5 mm dicken Kork- oder Filzring *f* gesichert, der es 25 mm über seinem Boden fest umschließt, das Mantelrohr jedoch nur lose berührt.

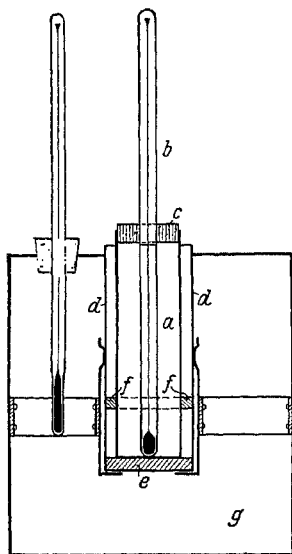


Abb. 39. Apparat zur Kälteprüfung (amerikanisches Verfahren).

Gewöhnlich werden folgende Kältemischungen benutzt:

für Temperaturen bis zu + 10° C	Eis und Wasser.
„ „ „ „ 12° C	zerkleinertes Eis und Kochsalz.
„ „ „ „ 26° C	zerkleinertes Eis und Chlorkalium.
„ „ „ „ 57° C	feste Kohlensäure und Aceton bzw. Benzin.

α) Trübungspunkt. Man erwärmt das Öl auf eine mindestens 14° über dem erwarteten Trübungspunkt liegende Temperatur, entwässert es nötigenfalls durch Filtration bei dieser Temperatur und füllt es bis zur Marke in das Prüfglas ein. Dieses wird nunmehr mit dem Mantelgefäß senkrecht in das Kältebad *g* eingesetzt, dessen Temperatur man während des ganzen Versuchs um 8—17° unterhalb des Trübungspunktes hält.

Von Grad zu Grad nimmt man das Prüfglas vorsichtig, aber schnell (höchstens 3 sec lang) aus dem Mantelgefäß heraus und prüft, ob eine deutliche Trübung oder ein Schleier zu sehen ist (Trübungspunkt).

β) Fließpunkt. Man füllt das nötigenfalls durch Erhitzen im Wasserbade genügend flüssig gemachte Öl bis zur Marke in das Prüfglas ein und erwärmt es in einem höchstens 48° warmen Bade, ohne umzurühren, auf 46°. Hierauf kühlt man das Öl an der Luft (oder in einem Wasserbade von etwa 25°) auf 32° ab und setzt das Prüfglas in das Mantelgefäß ein. Öle mit tiefen Fließpunkten, bei welchen das Toluolthermometer verwendet wird, werden vor dem Einsetzen des Thermometers auf beliebige Art bis auf + 15° abgekühlt. (Besondere Vorschriften für sehr dunkle Öle und Rückstandszyklinderöle s. u.) Prüfglas samt Mantelgefäß werden nun in das Kältebad, dessen Temperatur während des ganzen Versuchs 8—17° unterhalb des erwarteten Fließpunktes zu halten ist, so eingesetzt, daß das Mantelgefäß höchstens 25 mm aus der Badflüssigkeit herausragt.

Von einer 12° oberhalb des erwarteten Fließpunktes liegenden Temp an nimmt man das Prüfrohr alle 2½⁰ vorsichtig aus dem Mantelrohr he und neigt es gerade nur so weit, daß man erkennen kann, ob das Öl noch eine wegung zeigt. Das Herausnehmen, Beobachten und Wiedereinsetzen darf insgesamt nicht länger als 3 sec dauern. Sobald das Öl beim schwachen Neigen des

¹ Nach der Originalvorschrift: alle 5° F, entsprechend 2,8° C.

Prüfglas nicht mehr fließt, hält man dieses genau 5 sec lang horizontal. Wenn das Öl hierbei noch fließt, so setzt man das Prüfglas sofort wieder in das Mantelrohr ein und wiederholt das gleiche Verfahren bei einer um 2,5° niedrigeren Temperatur usw., bis das Öl nicht mehr fließt; als Fließpunkt gilt die vorletzte Prüftemperatur, d. h. die niedrigste Temperatur, bei welcher das Öl noch schwaches Fließen zeigte, wenn das Prüfglas genau 5 sec lang horizontal gehalten wurde.

Sehr dunkle Öle und Rückstandszyylinderöle sind, wenn sie möglicherweise im Laufe der letzten 24 h vor dem Versuch einer höheren Temperatur als 46° ausgesetzt waren, 24 h auf Zimmertemperatur zu halten, bevor die Prüfung ausgeführt wird, wenn nicht 3 aufeinanderfolgende Bestimmungen mit der gleichen Probe im gleichen Prüfgefäß übereinstimmende Resultate ergaben. Die so bestimmte Temperatur ist bei diesen Ölen als „oberer Fließpunkt“ zu bezeichnen.

Zur Bestimmung des „unteren Fließpunktes“ erwärmt man die Ölprobe unter Umrühren auf 105°, füllt sie in das Prüfglas, kühlt sie auf 32° ab und behandelt sie weiter wie oben.

Oberer und unterer Fließpunkt sind getrennt anzugeben.

Bestimmung der Erstarrungspunkte von Paraffin s. S. 296, von Pechen (Asphalten) S. 411, von Fetten und Fettsäuren S. 746.

9. Flammpunkt. Brennpunkt.

Unter dem Flammpunkt (Fp.) eines Öles od. dgl. versteht man die niedrigste Temperatur, bei welcher es auf einem Apparat vereinbarter Abmessungen so viel brennbare Dämpfe entwickelt, daß diese mit der unmittelbar über der Oberfläche befindlichen Luftschicht eine bei Annäherung einer Flamme entzündliche, explosible Mischung bilden, d. h. daß der Gehalt der über dem Öl befindlichen Luft an brennbaren Dämpfen die untere Explosionsgrenze erreicht. Der Flammpunkt ist, wie schon angedeutet, keine absolute physikalische Konstante eines Öles; er hängt vielmehr von der Art des verwendeten Apparates (offen oder geschlossen), dem Erhitzungstempo, der Zündung usw., ferner auch vom Luftdruck (Höhenlage der Prüfstelle) ab. Zur Definition des Flammpunktes gehört daher die Angabe des benutzten Apparates, der Arbeitsweise und des Barometerstandes. Bei niedrigem Luftdruck liegt der Flammpunkt tiefer als bei höherem (s. Tabelle 14, S. 59).

Der Brennpunkt (Bp.) ist die niedrigste Temperatur, bei welcher die von einem Öl entwickelten Dämpfe nach vorübergehender Annäherung einer Zündflamme auf einem genau dimensionierten Apparat bei bestimmter Arbeitsweise von selbst weiter brennen. In diesem Fall überschreitet also der Gehalt der über dem Öl befindlichen Luft an brennbaren Dämpfen die obere Explosionsgrenze.

Bei niedrig entflammenden Ölen (Benzin, Leuchtpetroleum, Gasöl, Treiböl, benzinhaltigem Rohöl) sowie bei Ölen, bzw. Paraffin, die als Heizbäder verwendet werden sollen, dient die Flammpunktsbestimmung zur Beurteilung ihrer Feuergefährlichkeit.

Die Preussische Polizeiverordnung¹ unterscheidet nach der Höhe des Flammpunktes (im Abel- bzw. über 50° im Pensky-Martens-Apparat) 3 Klassen feuergefährlicher Flüssigkeiten, für die besondere Vorschriften hinsichtlich Transport und Lagerung bestehen,

Klasse 1	Öle mit einem Flammpunkt unter 21°
„ 2	„ „ „ „ von 21— 55°
„ 3	„ „ „ „ „ 55—100°.

¹ Entwurf einer Polizeiverordnung über den Verkehr mit Mineralölen und Mineralölmischungen (Mineralöl-Verkehrsordnung), Ministerialblatt der Handels- und Gewerbeverwaltung 1925, 233.

Bei Schmierölen bildet der Flammpunkt in erster Linie ein Kriterium für gleichbleibende Qualität, insbesondere für Abwesenheit niedrigsiedender Bestandteile, die etwa zur Erniedrigung des spez. Gew. od. dgl. zugesetzt wurden oder — z. B. durch Verwendung ungereinigter Gefäße zufällig in das Öl gelangten. Daneben gibt der Flammpunkt einen Anhalt für die im Betriebe zu erwartende Verdampfung des Öles (direkte Bestimmung der Verdampfbarkeit s. S. 327).

Für die Feuergefährlichkeit sind kleine Schwankungen der über 140° liegenden Flammpunkte der Schmieröle belanglos, da derartig hohe Temperaturen im praktischen Betriebe außer bei Dampfzylinderölen nicht erreicht werden; bei letzteren ist aber eine Entzündung im normalen Betrieb schon wegen der Abwesenheit erheblicher Mengen von Sauerstoff im Zylinder nicht möglich.

Durch den Brennpunkt wird sowohl die Feuergefährlichkeit wie auch die Verdampfbarkeit eines Öles schärfer gekennzeichnet als durch den Flammpunkt, da dieser — wenigstens im geschlossenen Prober (Pensky) — schon durch sehr kleine Mengen niedrig entflammender Bestandteile stärker beeinflusst wird als der Brennpunkt. Eine Brennpunktsbestimmung wird indessen in den meisten Lieferbedingungen für Schmieröle u. dgl. nicht verlangt.

Ölmischungen zeigen meist niedrigere Flammpunkte, als eine Berechnung aus den Flammpunkten der Komponenten nach der Mischungsregel erwarten ließe. E. Kadmer¹ gibt eine empirisch aufgestellte Formel und Tabelle zur Berechnung von Mischungslammpunkten an; die allgemeinere Bewährung dieser Rechnungsweise in der Praxis bleibt aber noch abzuwarten. Eine andere, ebenfalls noch der Nachprüfung bedürftige Formel für den gleichen Zweck wird von E. W. Thiele² angegeben.

Bestimmungsweise. Man unterscheidet offene Flammpunktsprüfer, bei welchen die Ölprobe in einem offenen Tiegel (Abkürzung o. T.) erhitzt wird, bis eine der Oberfläche genäherte Zündflamme eine vorübergehende Entzündung der Öldämpfe bewirkt, und geschlossene Prober, bei welchen der Tiegel während des Erhitzens bedeckt bleibt und nur während der Einführung der Zündflamme jeweils an einigen Stellen des Deckels auf einige Sekunden geöffnet wird. In den geschlossenen Apparaten, in denen mithin die brennbaren Dämpfe am vorzeitigen Entweichen gehindert sind, findet man naturgemäß tiefere und auch besser übereinstimmende Flammpunkte als in den offenen Probern, bei welchen die Resultate durch Luftströmungen stärker beeinflusst werden.

Die Flammpunkte feuergefährlicher Stoffe (Leuchtpetroleum, Testbenzin usw.) werden stets im geschlossenen Apparat [Petroleumprober nach Abel-Pensky, bei Flammpunkten über 50° auch im Pensky-Martens-Apparat (P.-M.) in USA. Apparate nach Tagliabue oder Elliott] bestimmt. Für Schmieröle u. dgl. verwendet man in der Regel offene Prober (nach Marcusson, Brenken, Cleveland), jedoch werden auch in mehreren Lieferungsbedingungen, z. B. in Italien, Bestimmungen im (geschlossenen) Pensky-Martens-Apparat verlangt. Bei normal fraktionierten Mineral-schmierölen liegen die Flammpunkte nach Pensky-Martens 5–40° tiefer

¹ E. Kadmer: Chem.-Ztg. 54, 871 (1930).

² E. W. Thiele: Ind. engin. Chem. 19, 259

als im o. T., dagegen erhält man bei Ölen, welche geringe Mengen leicht flüchtiger, z. B. benzin- oder petroleumartiger Kohlenwasserstoffe enthalten, weit höhere Unterschiede (140° und darüber). So wurde z. B. der Flammpunkt einzelner, im Pensky-Apparat bei 180°, im o. T. bei 200° entflammender Mineralöle durch Zusatz von nur 0,5 % Benzin, welche die Zähigkeit um 8 % verringerten, im Pensky-Martens auf unter 80° herabgedrückt, während der Flammpunkt im o. T. infolge vorzeitigen Entweichens des Benzins unverändert blieb. Andere, niedriger entflammbare Öle (zwischen 160 und 180° im o. T.) zeigten auch in diesem nach Zusatz von 0,5 % Benzin stark herabgesetzten Flammpunkt. Nach F. Schwarz wird der Flammpunkt (P.-M.) eines fettfreien Dampfzylinderöles durch 0,1 % Benzin um 100°, durch $\frac{1}{30}$ % um etwa 70° und durch $\frac{1}{60}$ % noch um etwa 20° herabgedrückt.

Der Brennpunkt kann nur im o. T. bestimmt werden; die Bestimmung wird am besten an die Flammpunktsbestimmung in dem für diese benutzten Apparat unmittelbar angeschlossen, bei geschlossenen Proben nach Abnehmen des Deckels. Die Brennpunkte im o. T. liegen bei Benzin etwa 3–6° über dem Flammpunkt im Abel-Pensky-Apparat, bei Schmierölen 20–60° über dem Flammpunkt im o. T., bis 100° und mehr über dem Flammpunkt nach Pensky-Martens.

Wasserhaltige Öle müssen, da sie beim Erhitzen stoßen und schäumen, vor der Flammpunktsbestimmung durch Schütteln mit CaCl_2 und Filtrieren getrocknet werden.

Die Unterschiede der Flammpunkte (° C) bei Benutzung verschiedener Apparate zeigt folgende Tabelle¹.

Tabelle 12. Vergleichstabelle für Flammpunkte (° C).

Material	Abel	Tag closed	Elliott	Pensky-Martens	Cleveland	Luchaire (franz.)	Brennpunkt
Petroleum	30	33	33	35	38	38	43
Petroleum	34	39	37	41	46	50	54
Kerosin	53	54	53	57	60	59	71
Petrolit	61	59	60	66	68	68	79
Gasöl	—	—	—	91	93	92	104
300-Öl	—	—	—	124	129	130	152
Leichtes Schmieröl.	—	—	—	157	163	161	196
Eismaschinenöl . .	—	—	—	204	—	206	238
Schweres Schmieröl	—	—	—	221	227	221	268
Zylinderöl	—	—	—	262	274	264	321
Schweres Zylinderöl	—	—	—	266	293	265	325

Geschlossene Flammpunktprüfer.

a) Petroleumprober nach Abel-Pensky².

Der Apparat (Abb. 40) besteht aus dem zur Erwärmung dienenden Wasserbad *W*, dem Petroleumgefäß *G* und dem Verschlußdeckel, welcher Thermometer *t*₁ und die Zündvorrichtung *e* trägt, die durch ein Triebwerk *T* in Bewegung gesetzt

¹ Day: Handbook of Petroleum Industry 1, 624. New York 1922.

² 1912 durch die Internat. Petrol.-Komm. für die Prüfung von Leucht-petroleum international als maßgebend anerkannt. In USA. ist statt dessen der Tag Closed Tester (s. S. 60) für flüchtige brennbare Flüssigkeiten eingeführt, s. A.S.T.M.-Jber. 1927 des Comm. D 2, 105. Die Ford Motor Company schreibt zur

wird. Der Wasserbehälter *W* trägt Fülltrichter *c* und Ablaufrohr sowie Thermometer *t*₂. Das in die Mitte von *W* eingelötete Kupfergefäß bildet einen Hohlraum,

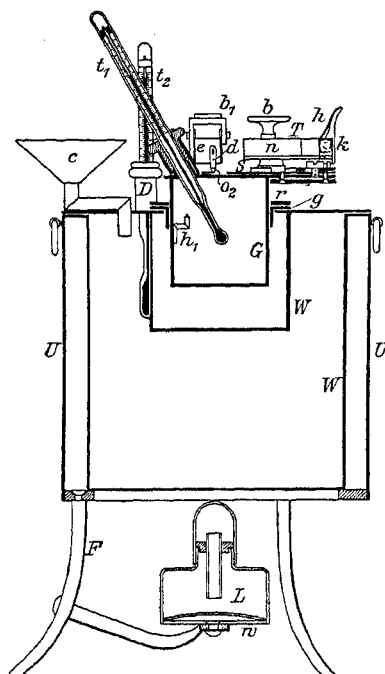


Abb. 40. Petroleumprober nach Abel-Pensky.

in welchen das Gefäß *G* eingesenkt wird. Der Deckel von Gefäß *G* trägt außer dem Thermometer *t*₁ den flach aufliegenden Schieber *S*, welcher durch das Triebwerk *T* in bestimmtem Tempo bewegt wird. Sowohl der Deckel als auch der Schieber sind mit mehreren entsprechenden Durchbrechungen versehen, welche in der einen Endlage des Schiebers verdeckt, in der anderen geöffnet sind.

Zum Aufziehen des Triebwerks wird Schraube *b* so weit wie möglich nach rechts gedreht; beim Herunterdrücken des Hebels *h* dreht das Triebwerk selbsttätig den Schieber. Hierbei senkt sich das kleine, um eine horizontale Achse drehbare Lämpchen *e* derart, daß es bei völliger Öffnung der Durchbrechungen der Deckelplatte mit der eine kleine Zündflamme tragenden Dochtöhle *d* durch die größte Öffnung hindurch in den mit Luft und Petroleumdämpfen gefüllten oberen Teil des Petroleumgefäßes 2 sec lang eintaucht.

Arbeitsweise.

Das in den Tiegel *G* mittels Pipette bis zur Marke *h*₁ gefüllte Petroleum wird, da das Proben je nach dem Barometerstand bei verschiedenen Temperaturen beginnt, auf 2° unter die aus Tabelle 13 ermittelte Anfangstemperatur abgekühlt. Dies kann direkt im Tiegel *G*

geschehen, bevor dieser in das erwähnte Wasserbad *W* vorsichtig eingesenkt wird; das Petroleum darf die Wände des Gefäßes oberhalb der Auffüllmarke nicht benetzen.

Tabelle 13. Ermittlung der Anfangstemperatur für die Flamm-
punktsprüfung.

Beim Barometerstand in mm		beginnt das Proben bei + ° C	Beim Barometerstand in mm		beginnt das Proben bei + ° C
von mehr als	bis einschl.		von mehr als	bis einschl.	
685	695	14,0	735	745	16,0
695	705	14,5	745	755	16,5
705	715	15,0	755	765	17,0
715	725	15,5	765	775	17,0
725	735	16,0	775	785	17,5

Flammpunktsbestimmung bei Petroleum, das als Motortreibstoff dienen soll, den geschlossenen Elliott-Apparat vor. Beschreibung s. z. B. A. H. Allen, Commercial organic analysis, 3. Aufl., 2. Bd., 2. Teil, S. 108. 1900. Die Abel-Apparate werden von der Phys.-techn. Reichsanstalt geeicht. Vgl. C. Engler, Chem. Ind. 3, 53 (1880); Ind. Bl. 17, 98; Korrespondenzbl. des Vereins analyt. Chem. 1880, 129; Chem. Ind. 3, 389 (1880); Chem.-Ztg. 4, 767 (1880); Engler u. R. Haas, Ztschr. analyt. Chem. 20, 1 (1881); ebenda 362. Die Beschreibung des Apparates und seiner Anwendung ist der von der P.T.R. dem Prüfschein beigegebenen Gebrauchsanweisung entnommen.

Zunächst wird das bis zum Überlauf gefüllte Wasserbad auf 54,5—55° erwärmt, dann wird der mit Petroleum beschickte und mit Deckel und Thermometer versehene Tiegel eingesetzt. Während des ganzen Versuchs wird die Badtemperatur konstant auf 54,5—55° gehalten. Das Zündflämmchen (ein Gasflämmchen oder, bei älteren Apparaten, ein durch Anzünden eines mit Petroleum gespeisten Wattedochtes des Zünders *d* e erzeugtes Flämmchen), das so groß sein soll wie die auf dem Deckel befindliche weiße Perle, wird durch Andrehen des Triebades *b* und Drücken gegen den Auslösungshebel *h* von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}^0$ eingetaucht. Das Zündflämmchen vergrößert sich etwas in der Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art von Lichtschleier, doch bezeichnet erst das plötzliche Auftreten einer größeren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche des Petroleums ausdehnt, den Flammpunkt.

Liegt der Flammpunkt über 35°, so erhitzt man das Wasserbad *W* auf etwa 99°, liegt er über 60°, so füllt man außerdem in den als Luftbad dienenden Raum zwischen *W* und *G* etwa 5 ccm Wasser ein.

Zollantite zur Bestimmung eines in der Nähe von 50° liegenden Flammpunktes von Rohöl (zur Unterscheidung zwischen Rohöl und Schmieröl) siehe S. 153.

Der erste Versuch ist in der beschriebenen Weise mit einer frischen Portion desselben Petroleums zu wiederholen. Während man den erwärmten Gefäßdeckel abkühlen läßt, wird das Petroleumgefäß entleert, in Wasser abgekühlt, ausgetrocknet und frisch beschickt.

Thermometer und Gefäßdeckel sind vor der Neufüllung des Gefäßes sorgfältig mit Fließpapier zu trocknen; alle etwa den Deckel- oder den Schieberöffnungen noch anhaftenden Petroleumspuren sind zu entfernen. Vor dem Einsetzen des Gefäßes in den Wasserbehälter wird das Wasserbad wieder auf die oben angegebene Temperatur (55° bzw. 99°) gebracht.

Weicht das zweite Ergebnis von dem ersten um weniger als 1° ab, so gilt als Flammpunkt das Mittel aus beiden Bestimmungen; bei größeren Differenzen wird die Prüfung wiederholt. Wenn dann die Unterschiede zwischen den drei Werten nicht über 1,5° betragen, gilt der Durchschnittswert aus allen dreien als Flammpunkt. Die so beobachteten Flammpunkte gelten, falls der Barometerstand nicht gerade 760 mm betrug, als scheinbare Flammpunkte und sind gemäß Tabelle 14 auf den normalen Barometerstand zu korrigieren (für in der Tabelle nicht berücksichtigte Temperaturen oder Barometerstände¹ durch Interpolieren).

Tabelle 14. Umrechnung des bei einem beliebigen Barometerstand gefundenen Flammpunktes (Abel) auf den bei normalem Barometerstand (760 mm) ihm entsprechenden Flammpunkt.

Barometerstand in mm																	
700	705	710	715	720	725	730	735	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785
Flammpunkte in °C																	
17,1	17,3	17,4	17,6	17,7	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,8	19,0	19,2	19,4	19,5	19,7	19,9	19,9
17,4	17,6	17,8	17,9	18,1	18,5	18,6	18,8	19,0	19,2	19,3	19,5	19,7	19,9	20,0	20,2	20,4	20,4
17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	20,0	20,2	20,4	20,5	20,7	20,9	20,9
18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,5	19,6	19,8	20,0	20,2	20,3	20,5	20,7	20,9	21,0	21,2	21,4	21,4
18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	21,0	21,2	21,4	21,7	21,9	22,1	22,1
19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,3	21,5	21,7	21,9	22,0	22,2	22,4	22,4
19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,9	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	22,0	22,2	22,4	22,5	22,7	22,9
20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,3	22,5	22,7	23,0	23,2	23,4	23,4
20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	23,0	23,2	23,4	23,5	23,7	23,9
21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,2	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,3	23,5	23,7	23,9	24,0	24,2	24,4
21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	23,3	23,5	23,7	23,8	24,0	24,2	24,3	24,5	24,7	24,9
22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,3	24,5	24,7	24,9	25,0	25,2	25,4
23,1	23,3	23,4	23,6	23,7	24,0	24,1	24,3	24,5	24,7	24,8	25,0	25,2	25,4	25,5	25,7	25,9	25,9

¹ Für etwaige Extrapolationen ist aus Tabelle 14 zu ersehen, daß der Flammpunkt für je 20 mm Druckerniedrigung um 0,7° abnimmt.

Zur Bestimmung des Brennpunktes entfernt man nach Erreich des Flammpunktes den Deckel des Apparates, setzt das Ölthermometer mittels einer Klammer wieder ein, so daß die Quecksilberkugel allseitig von Öl bedeckt ist, und prüft unter weiterem Erhitzen durch Nähern eines mit der Hand frei geführten Zündflämmchens (z. B. eines Lötrohrflämmchens) von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}^{\circ}$ weiter, bis die anfangs nur für einen Augenblick aufflammenden Dämpfe von selbst weiter brennen.

Zur Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes von Benzin und anderen sehr niedrigflammenden Flüssigkeiten, z. B. benzinreichen Rohölen, benutzt man den Abel-Prober in folgender Weise:

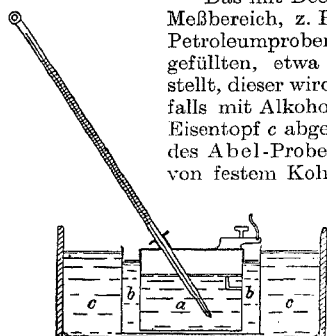


Abb. 41. Abelscher Petroleumprober, Anordnung zur Bestimmung sehr tiefer Flammpunkte.

Das mit Deckel und einem Kältethermometer von geeignetem Meßbereich, z. B. -70 bis 0° , versehene Gefäß *a* des Abelschen Petroleumprobers (Abb. 41) wird in den zylindrischen, mit Alkohol gefüllten, etwa 60 mm hohen und 90 mm weiten Blechtopf *b* gestellt, dieser wird in einem 70 mm hohen und 160 mm weiten, gleichfalls mit Alkohol gefüllten, emaillierten und mit Filz umwickelten Eisentopf *c* abgekühlt. Das zu prüfende Benzin wird in den Tiegel des Abel-Probers bis zur Marke gefüllt, worauf durch Einfüllen von festem Kohlendioxyd in die Gefäße *b* und *c* eine nach Bedarf mehr oder weniger starke Abkühlung des Benzins (bis zu -70°) herbeigeführt wird. Der ganze Apparat wird zur Vermeidung von zu schneller Erwärmung mit Tüchern umwickelt.

Die Zündvorrichtung wird, falls nicht ein Gaszündflämmchen benutzt wird, erst kurz vor Beginn des Probers eingesetzt, damit das Petroleum im Docht der Zündflamme nicht einfriert und diese nicht während des Versuchs verlöscht. Auch der Federwerkmechanismus, welcher das Eintauchen des Zündflämmchens

bewirkt, funktioniert bei der starken Abkühlung nur mangelhaft und muß öfters durch Andrehen des auf dem Deckel sitzenden Aufzugsknopfs während des Versuchs unterstützt werden. Im übrigen wird auf Entflammbarkeit von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}^{\circ}$ in gleicher Weise wie bei der Petroleumprüfung geprobt. Hierzu wird das Gefäß *a* aus dem Kältebade herausgenommen und mit einem Tuch umwickelt, um das Verlöschen der Zündflamme durch das aus *c* fortwährend entweichende Kohlendioxyd zu vermeiden. Die Prüfung beginnt bei -50 oder -60° . Der Brennpunkt wird nach Entfernen des Deckels wie oben

b) Geschlossener Flammpunktsprüfer von Tagliabue („Tagliabue closed tester“)¹.

Dieser Apparat (s. Abb. 42) ist in USA. an Stelle des sonst international eingeführten Abel-Pensky-Apparates zur Flammpunktsbestimmung von Leuchtpetroleum und allen unter 80°C (175°F) entflammenden Mineralölen, mit Ausnahme der Heizöle, vorgeschrieben.

Der 68 g schwere, 54 mm weite Flammpunktstiegel wird durch ein Wasserbad unmittelbar (ohne dazwischenliegendes Luftbad, wie beim Abel-Prober) erhitzt. Die Höhe des Tiegels ist so bemessen, daß die Öloberfläche nach Einfüllung von 50 ccm Öl (mit einer Pipette oder einem Meßzylinder abgemessen) 29,4 ± 0,4 mm unter dem oberen Rand des Tiegels liegt. Gemäß Abb. 42 ist die zum Einführen der Zündflamme in den Tiegel dienende Deckelöffnung nicht nur während des Zündversuchs, sondern dauernd offen, der Apparat muß daher wie ein offener Prober sorgfältig gegen Zugluft geschützt werden. Zündvorrichtung und

¹ Bureau of Mines Techn. Paper 323 B, 56, Meth. 110.11; s. auch A.S.T.M.-Jber. 1929 des Comm. D 2, 106, Meth. D 56—21.

Thermometer (-7 bis $+110^{\circ}\text{C}$, in $0,5^{\circ}$ geteilt) sind den im Abel-Apparat benutzten ähnlich¹.

Zu Beginn des Versuchs müssen Öl- und Wasserbadtemperatur mindestens 11°C unterhalb des erwarteten, bzw. durch einen Vorversuch annähernd zu ermittelnden Flammpunktes liegen. Die Heizung ist so einzustellen, daß die Öltemperatur um $1^{\circ} \pm 0,1^{\circ}\text{C/min}$ steigt. 5°C unter dem erwarteten Flammpunkt beginnend, prüft man von $0,5$ zu $0,5^{\circ}\text{C}$ durch 1 sec langes Eintauchen des Zündflämmchens (4 mm O) in üblicher Weise auf Entflammen des Öles.

c) Flammpunktsprüfer nach Pensky-Martens².

Dieser Apparat (Abb. 43) dient nach verschiedenen in- und ausländischen Lieferbedingungen (s. S. 251) an Stelle des Abel-Probers zur Bestimmung

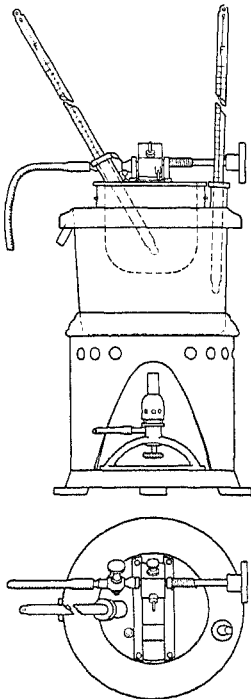


Abb. 42. Amerikanischer geschlossener Flammpunktsprüfer (Tag closed tester).

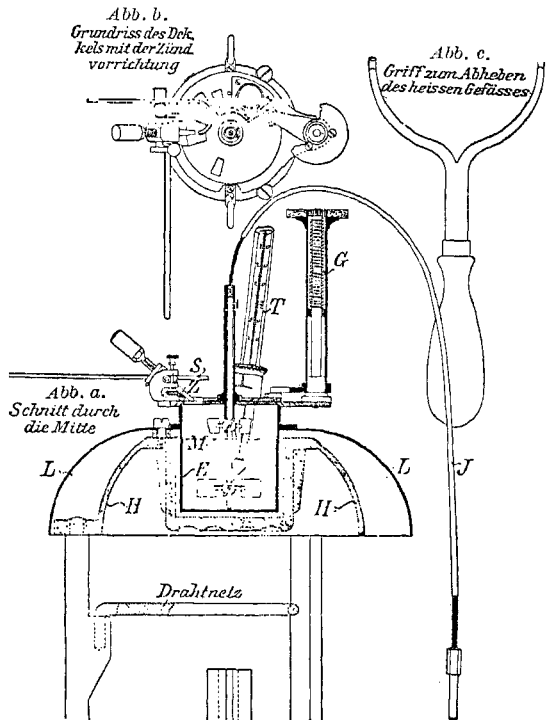


Abb. 43. Flammpunktsprüfer nach Pensky-Martens.

des Flammpunktes von höher als Leuchtpetroleum entflammenden Ölen (Gasöl, Heizöl, Treiböl, Schmieröl). Da die Erhitzung des Öles im Luftbad, nicht, wie beim Abel-Prober, im Wasserbad vorgenommen wird, können Flammpunkte in jeder Höhe bestimmt werden.

¹ Für Einzelheiten bezüglich der Dimensionen muß aus Raumersparnisgründen auf die Originalvorschrift (s. o.) verwiesen werden.

² Zu beziehen von Sommer & Runge, Berlin-Friedenau, Bennisenstr. 24. In England und USA. sind alle Dimensionen des Pensky-Martens-Apparats genau vorgeschrieben; s. z. B. I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 44. London 1929.

Infolge der geschlossenen Bauart, welche den Einfluß von Luftströmungen im Arbeitsraum ausschaltet, der durch den Rührer ermöglichten gleichmäßigen Temperaturverteilung sowie der automatisch geregelten Zündflammenführung liefert der Apparat gut reproduzierbare Ergebnisse. Ein Vorzug des Penskyschen Probers ist ferner die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den auf dem Abelschen Prober gewonnenen Resultaten bei Ölen mit niedrigen Flammpunkten. Eigentümlich und in der Technik bisweilen auch störend ist beim Pensky-Prober die sehr große Empfindlichkeit seiner Angaben gegenüber technisch belanglosen Mengen leicht flüchtiger Dämpfe (vgl. S. 57). Diese Empfindlichkeit, sowie vor allem der Umstand, daß die Flammpunkte im Pensky-Martens-Apparat niedriger liegen als im o. T., haben die im Interesse größerer Exaktheit der Flammpunktsbestimmung wünschenswerte allgemeinere Einführung des Apparates an Stelle der offenen Prober bisher verhindert. Die zur Charakterisierung der verschiedenen Öltypen (z. B. in den „Richtlinien“) aufgestellten, für den Marcusson-Apparat geltenden Flammpunktsnormen müßten bei Einführung des Pensky-Martens-Apparates sämtlich neu, und zwar tiefer festgesetzt werden¹.

Die Ölprobe wird in das Gefäß *E* 35 mm hoch (bis zur Marke *M*) eingefüllt; nach Einsetzen des mit Deckel und Thermometer versehenen Tiegels in den Apparat erhitzt man durch einen genügend starken Gasbrenner oder auf elektrischem Wege so, daß die Temperatur anfangs um 6—10°/min, bei Annäherung an den Flammpunkt um 4—6°/min steigt. Zwischen *E* und dem Eisenkörper *H* befindet sich eine Luftschicht. Asbestpappe schützt den Messingmantel *L* vor zu starker Wärmeabgabe. Von 100°, bzw. bei niedrigerem Flammpunkt entsprechend früher, bewegt man beständig den Rührer *J* und taucht das durch Gas gespeiste, etwa 2—3 mm lange Zündflämmchen *Z* durch Drehen des Griffes *G* zunächst von 2 zu 2°, und später, wenn das Zündflämmchen beim Eintauchen größer erscheint, von Grad zu Grad etwa 2 sec lang unter Aussetzen des Rührens in den Dampfraum des Gefäßes *E*, bis deutliches Aufflammen der Dämpfe eintritt. Im Laufe des Versuchs erlischt zuweilen das Zündflämmchen, weshalb neben *Z* ein Sicherheitsflämmchen *S* angeordnet ist. Beim Wiedereintauchen von *Z* wiederholt sich das Aufflammen in der Regel nicht mehr, da der im Dampfraum enthaltene Sauerstoff beim ersten Aufflammen verbraucht wird. Man arbeitet zweckmäßig an einem Platz mit gedämpfter Beleuchtung. Das Aufflammen wird am besten durch die zweite, nicht zur Durchführung der Zündflamme dienende Öffnung im Deckel beobachtet.

Die Ergebnisse der Wiederholungsversuche sollen im allgemeinen um nicht mehr als 3° differieren. Wesentlich höher können diese Unterschiede bei Gemischen von Mineralöl mit viel fettem Öl oder bei reinen fetten Ölen ausfallen, weil die Fette beim Erhitzen infolge ungleichmäßiger Zersetzung bei Wiederholungsversuchen verschiedene Mengen brennbarer Gase entwickeln. Mit wenig (in der Regel bis 5, selten bis 12%) Fett gemischte Heißdampfzylinderöle zeigen gewöhnlich keine wesentlichen Unterschiede bei den Wiederholungsversuchen.

Einmal zum Versuch benutztes Öl ist für Wiederholungsversuche ungeeignet, da sich der Flammpunkt meistens durch Abgabe von Dämpfen erhöht hat.

Die Flammpunktsthermometer werden von der P.T.R. so geprüft, daß sie, wie beim eigentlichen Flammpunktsversuch, bis zur Hülse in das Heizbad eintauchen, wodurch eine Korrektur für den herausragenden Faden erspart wird.

¹ Eine solche Neuregelung zeigen z. B. die italienischen Normen (2. Aufl., Mailand 1928), welche für Schmieröle durchweg die Flammpunktsbestimmung nach Pensky-Martens vorschreiben.

Werden auf volle Eintauchtiefe geeichte Thermometer benutzt, so ist die Fadenkorrektion, die bei Flammpunkten von 200° und darüber beträchtliche Werte annehmen kann, anzubringen.

Der Barometerstand ist nur bei erheblichen Abweichungen gegenüber dem Normaldruck (760 mm), also z. B. bei entsprechender Höhenlage der Prüfstelle, zu berücksichtigen. Die Korrektur beträgt gemäß Tabelle 14, S. 59, bis 100 mm Unterdruck für je 20 mm Druckdifferenz 0,7°.

Offene Flammpunktsprüfer.

Wie S. 56 erwähnt, ergeben Flammpunktsbestimmungen in offenen Proben viel schlechter reproduzierbare Werte als solche in geschlossenen Apparaten. Z. B. sind nach den „Richtlinien“ Prüffehler bis $\pm 3^\circ$ im o. T. zulässig¹; praktisch wurden aber bei Vergleichsversuchen an verschiedenen Prüfstellen Streuungen bis zu 20° festgestellt. Die A.S.T.M. gestattet beim Cleveland-Prüfer eine Fehlergrenze von $\pm 5^\circ \text{ F}$ ($\pm 2,8^\circ \text{ C}$), während die Grenzwerte bei Vergleichsversuchen um 15–25° F (8,3–13,9° C), gelegentlich sogar um 30° F (16,7° C) differierten².

In Deutschland ist auf Grund langjähriger Vergleichsprüfungen mit dem am meisten verbreiteten Apparat von Marcusson in der Originalform (mit seitlicher Zündflammenführung) sowie in verschiedenen Modifikationen (senkrechte Zündflammenführung, elektrische Zündung), dem Apparat von Schlüter³ und dem Apparat der deutschen Reichsbahn (S. 65) neuerdings der ursprüngliche Marcusson-Apparat unter genauer Festlegung aller Maße (s. Abb. 44) als Normapparat vorgeschlagen worden⁴. Die relative Unsicherheit, welche auch diesem Apparat noch anhaftet, ergibt sich aber zugleich aus der Vorschrift, den Flammpunkt als Mittelwert von sechs (!) Einzelbestimmungen anzugeben und Einzelwerte, die um mehr als 4° von diesem Mittelwert abweichen, auszuseiden und durch neue Messungen zu ersetzen. (Weichen mehr als 2 Einzelmessungen um mehr als 4° vom Mittelwert ab, so wird angenommen, daß das unregelmäßige Entflammen auf einer Eigentümlichkeit des betreffenden Öles beruht, und der Mittelwert wird unter Hinweis auf die großen Streuungen der Einzelwerte aus den ersten 6 Messungen gebildet.)

Die Hauptmängel jedes offenen Flammpunktsprüfers, die Störung durch zufällige Luftströmungen und die Unmöglichkeit, die Temperatur im Öl durch Rühren auszugleichen, bleiben eben auch bei dem genormten Apparat und der genormten Arbeitsweise bestehen.

a) Verfahren von Marcusson⁵.

Der Marcusson-Apparat (Abb. 44) ist eine Fortbildung des Brenkenschen Apparates⁶, bei welchem das Versuchsoil in einem gewöhnlichen, mit Thermometer versehenen Porzellantiegel mittels eines Sandbades erhitzt und durch Annäherung eines mit der Hand frei geführten roggengroßen Zündflämmchens auf Entflammbarkeit geprüft wurde.

¹ Nach dem neuen Normblattentwurf $\pm 4^\circ$.

² A.S.T.M.-Jber. 1924 des Comm. D 2, S. 44.

³ Schlüter: Chem.-Ztg. 52, 261 (1928).

⁴ DIN-DVM 3661, Entwurf 1, s. Erdöl u. Teer 8, 398 (1932). Kritik dazu s. S. Erk: ebenda 9, 122 (1933); A. Baader: ebenda 9, 140, 155 (1933).

⁵ Ausführungsform nach dem Normenentwurf DIN-DVM 3661 (August 1932).

⁶ Rakusin: Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte, S. 50. Braunschweig 1906.

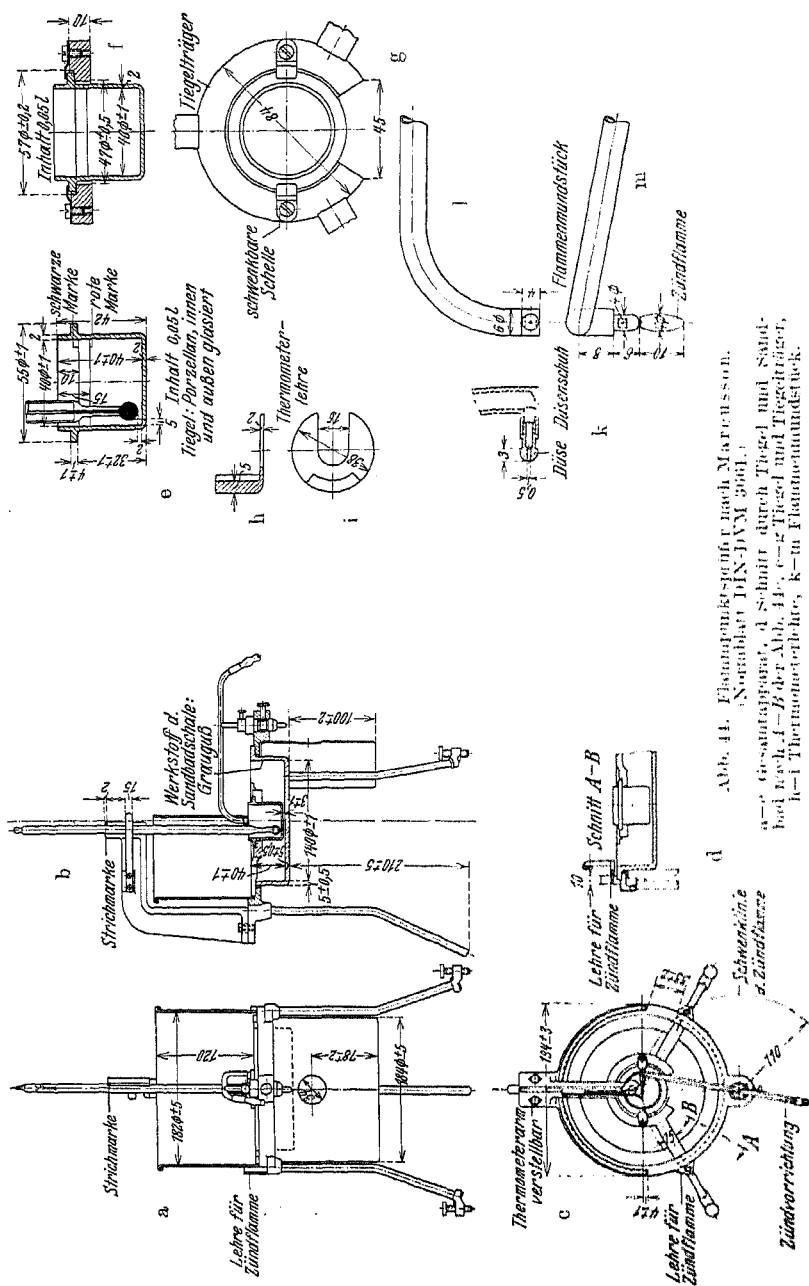


Abb. 11. Flammprüfapparat nach Marcussen.

Normblatt DIN-10VM 9001.

a-c Gesamtapparat, d Schnitt durch Tiegel und Sandkasschale, f-Bäder Abb. 11, e-g Tiegel und Tiegelträger, h-i Thermometergehäuse, k-m Flammenmundstück.

Die ebenfalls aus Porzellan bestehenden Flammpunktstiegel des Marcusson-Apparates sind zylindrisch, je 40 mm hoch und weit und mit zwei, 10 und 15 mm vom oberen Rande entfernten Einfüllmarken versehen; in der Höhe der oberen Marke befindet sich außen ein Flansch, der in einen Einsatz des Sandbades fest eingespannt wird.

Für die Thermometer gelten folgende, nach Schlüters Vorschlägen¹ aufgestellte Vorschriften:

Skala 40—260° oder 190—410° in $\frac{1}{10}$ geteilt, Quecksilbergefaß kugelförmig, $9 \pm 0,5$ mm Ø, Thermometerrohr zylindrisch, $10 \pm 0,5$ mm Ø, Beginn der kalibrischen Capillare sowie der Skalenplatte 30 ± 5 mm, niedrigster Punkt der Teilung (40 bzw. 190°) 80 ± 5 mm, oberes Ende der Teilung 245 ± 10 mm über dem Boden der Quecksilberkugel, Gradlänge 0,75 mm. Die Thermometer werden für 30 mm Eintauchtiefe unter Berücksichtigung der vorher besonders bestimmten Korrektur für den herausragenden Faden geprüft, so daß bei Benutzung der Thermometer keine Fadenkorrekturen anzubringen sind.

Bei der Flammpunktsbestimmung steht das Thermometer senkrecht so in dem Tiegel, daß der Boden des Quecksilbergefaßes sich 2 mm über dem Tiegelboden befindet (Einstellung mittels der am Thermometerhalter befindlichen Strichmarke, s. Abb. 44 b) und die Kugel seitlich von der Tiegelfwand 5 mm Abstand besitzt (Einstellung mit Lehre, Abb. 44 e, h u. i).

Die Zündflamme ist bis zum leuchtenden Punkt der Spitze genau 10 mm lang (Einstellung s. Abb. 44 d) und liegt waagrecht, in der Ruhelage seitlich vom Tiegel in der Höhe des oberen Tiegelfrandes. Die Zündvorrichtung wird mit der Stellschraube so befestigt, daß der Düschenschuh (Abb. 44 k) den Tiegelfrand eben ohne Widerstand streift und die Mitte der Zündflamme beim Schwenken durch die Mitte der Tiegelloffnung geht.

Der Tiegel wird in einem Sandbade erhitzt, in welches er bis zur Höhe des Ölspiegels eingebettet wird. Die Sandschicht zwischen Tiegelfboden und Sandbadschale ist 2 mm hoch. Der zur Abhaltung von Zugluft und zum Schutze des Beobachters gegen die Strahlung des Brenners mit Schutzschirmen versehene Apparat ist in einem zugfreien, möglichst etwas abgedunkelten Raum aufzustellen.

Man füllt Öle mit Fp. $> 250^\circ$ (Zylinderöle) bei Zimmertemperatur bis zur unteren, alle anderen Öle bis zur oberen Marke in den Tiegel ein. Hierauf setzt man den Tiegel in den Halter, drückt ihn so weit in den Sand ein, daß der Flansch auf dem Halter aufliegt, schraubt die Schellen fest und richtet den Tiegel mit einer Wasserwaage genau aus. Nunmehr erhitzt man durch einen Regulierbrenner so, daß der Temperaturanstieg anfangs 5—10°/min beträgt. Bei Annäherung an den Flammpunkt (bei Fp. $< 250^\circ$ etwa 30° , bei höherem Flammpunkt etwa 50° unterhalb des erwarteten Flammpunkts) mäßigt man den Temperaturanstieg auf $3 \pm 0,5^\circ/\text{min}$ und führt von Grad zu Grad die Zündflamme in der Ebene des Tiegelfrandes innerhalb 1 sec über das Öl hin und wieder zurück, ohne hierbei über dem Tiegelfrande zu verweilen. Diejenige Temperatur, bei welcher die Öldämpfe erstmalig an der Zündflamme entflammen, ist der Flammpunkt.

Prüfmenge. Eine Tiegelfüllung beträgt etwa 40 ccm.

Über Prüffehler vgl. S. 63. Bei fetten Ölen oder Gemischen dieser mit Mineralölen sind infolge ungleichmäßiger Zersetzung noch größere Abweichungen (s. oben) möglich.

b) Flammpunktsprüfer der Deutschen Reichsbahn.

Der Apparat (Abb. 45), eine Modifikation des Marcusson-Apparates, zeigt folgende Konstruktion²:

In den Ring eines Dreifußes ist eine, ursprünglich zur Aufnahme von Sand bestimmte, in der Praxis aber ohne Sand als Luftbad zur Heizung benutzte zylindrische Eisenblechschale eingehängt. In ihr befindet sich eine eiserne Spinne, die zum Halten des in seinen Hauptabmessungen der Richtlinienvorschrift

¹ Schlüter: Chem.-Ztg. 52, 261 (1928).

² Vgl. M. Friedebach: Petroleum 25, 94 (1929); Hersteller des Apparats: Sommer und Runge, Berlin-Friedenau.

entsprechenden Porzellantiegels dient. Nach oben ist die Schale durch einen Asbestdeckel verschlossen, der einen Ausschnitt für den Tiegel besitzt. Das Thermometer wird durch einen feststehenden federnden Halter, der nur eine Verschiebung

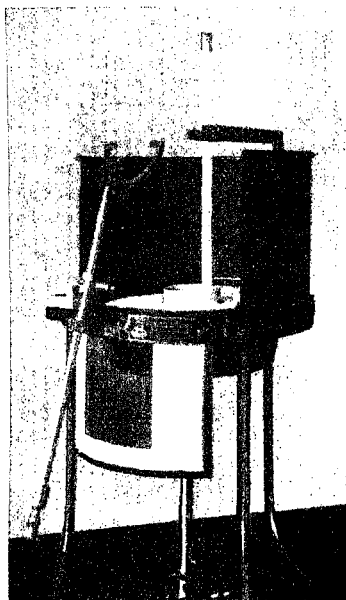


Abb. 45. Offener Flammpunktsprüfer der Deutschen Reichsbahn.

des Thermometers in vertikaler Richtung zuläßt, so befestigt, daß seine Kugel etwa in mittlerer Höhe im Öle steht. Damit steht bei einem richtig gebauten Apparat das Thermometer auch etwa in der Mitte zwischen Tiegelachse und Wand.

Die 10 mm lange Zündflamme steht bei der Prüfung im Winkel von 45° nach unten; sie wird durch Schwenken des um eine horizontale Achse drehbaren Zündrohrs von oben herab der Mitte der Oberfläche genähert. Eine Hin- und Herbewegung findet nicht statt. Der richtige Abstand der Flamme von der Oberfläche ist ein für allemal durch einen am Zündrohr angebrachten, halbkreisförmigen Bügel, der sich bei der Prüfung auf den Tiegelrand legt, sichergestellt. Zum Schutz des Tiegels gegen Luftzug ist der obere Teil des Apparates mit einem Schutzblech umgeben; ferner ist eine mit Schauglas versehene Asbestscheibe zum Schutze des Beobachters vor der Hitze des Heizbrenners am Dreifuß angebracht. Die Arbeitsweise ist die gleiche wie beim Marcusson-Apparat (s. S. 65).

c) Offener Tiegel nach Cleveland

Die wesentlichsten Teile des Apparates sind der Metalltiegel (Abb. 46), die als Unterlage für den Tiegel dienende Metallplatte mit Asbestauflage (Abb. 47) und ein besonders geeichtes Thermometer. Die Maße des Tiegels und der Unterlage s. Abb. 46 und 47; das 305 \pm 2 mm lange, in 2° geteilte Thermometer reicht von -6 bis $+400^\circ\text{C}$ und soll auf 25 mm Eintauchtiefe und folgende mittlere Fadentemperaturen geeicht sein:

Abgelesene Temperatur $^\circ\text{C}$	100	150	200	250	300	350
Mittlere Temperatur des herausragenden Fadens $^\circ\text{C}$	44	54	64	77	91	108

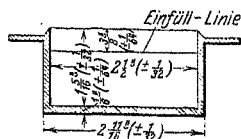


Abb. 46. Tiegel zum Cleveland-Apparat.

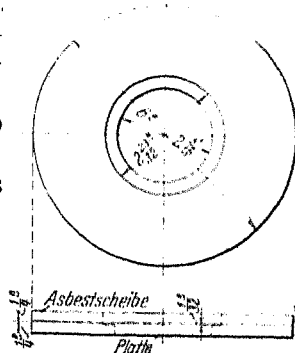


Abb. 47. Heizplatte zum Cleveland-Apparat.

Man setzt den Tiegel in den Ausschnitt der Asbestscheibe ein und befestigt das Thermometer halbwegs zwischen Mitte und hinterem Rand des Tiegels so,

¹ A.S.T.M.-Jber. 1929 des Comm. D 2, S. 120.

daß der Boden des Quecksilbergefaßes sich 6,35 mm über dem Tiegelboden befindet. Dann füllt man den Tiegel bei Zimmertemperatur genau bis zur Einfüllmarke mit dem Versuchsöl und erhitzt bis 55° unter dem erwarteten Flammpunkt um höchstens 17°/min, alsdann langsamer, so daß während der letzten 28° die Temperatur um genau 5—6°/min steigt.

Die Zündflamme (Durchmesser 4 mm, an der Spitze 1,6 mm) wird von 2 zu 2°¹ in der Ebene des oberen Tiegelrandes geradlinig (oder auf einem Kreisbogen von mindestens 15 cm Radius) 1 sec lang mitten über das Öl geführt, bis der Flammpunkt erreicht ist.

Zur Bestimmung des Brennpunktes wird die Prüfung in gleicher Weise fortgesetzt, bis die Dämpfe mindestens 5 sec lang weiter brennen.

d) Englische Standardmethode².

Als Apparat dient der Pensky-Martens-Apparat, dessen Deckel abgenommen und durch einen auf dem Tiegelrand befestigten Halter für Thermometer und Zündflamme ersetzt ist. Das Thermometer steht schräg, so daß die Mitte der Quecksilberkugel in der Achse des Tiegels, 12,7 mm unter der Einfüllmarke liegt. Die Zündflamme, die wie beim geschlossenen Prober gestaltet ist, befindet sich dauernd in der Höhe des Tiegelrandes genau mitten über dem Ölspiegel.

Während des Versuches (Erhitzungstempo 10° F = 5,6° C/min) wird das Öl nicht gerührt.

10. Zündpunkt.

Als Zündpunkt (Zp.) oder Selbstentzündungstemperatur wird die niedrigste Temperatur bezeichnet, bei der ein brennbarer Stoff im Gemisch mit Sauerstoff oder Luft sich von selbst entzündet. Der Zündpunkt ist ebenso wie der Flammpunkt keine absolute physikalische oder chemische Konstante, sondern von der verwendeten Apparatur und den Versuchsbedingungen (Druck, Luft- bzw. Sauerstoffmenge) abhängig.

Im Gegensatz zum Flammpunkt steht der Zündpunkt eines Öles in keiner Beziehung zu seiner Dampfspannung, d. h. einer physikalischen Eigenschaft, sondern ist mehr ein Kennzeichen der chemischen Zersetzlichkeit des Öles bei hohen Temperaturen.

Da die thermische Zersetzung der Öle vor allem unter Wasserstoffabspaltung erfolgt, sind die wasserstoffreichsten Öle, also die gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe, am unbeständigsten, d. h. sie zeigen die niedrigsten Selbstentzündungspunkte (z. B. zwischen 200 und 250°, auf dem Apparat von Jentzsch bestimmt), während wasserstoffarme aromatische Verbindungen (Benzol) sich erst bei sehr hohen Temperaturen (gegen 500°) von selbst entzünden. Leicht von selbst entzündlich sind ferner solche Stoffe, die, wie z. B. Terpentinöl oder Äthyläther, zur Bildung von Peroxyverbindungen neigen. Die Zündpunkte der hochsiedenden Erdölfractionen (Schmieröle) liegen nicht höher, unter Umständen sogar etwas tiefer als diejenigen der niedriger siedenden Fractionen (Benzin, Leucht-petroleum), so daß bei manchen Schmierölen Zündpunkt und Flammpunkt fast zusammenfallen.

Die Kenntnis des Zündpunktes ist von Interesse bei Kraftstoffen und Schmierölen für Verbrennungsmotoren sowie bei manchen anderen Schmierölen, z. B. für Luftkompressoren. Bei Kraftstoffen für Verbrennungsmotoren steht die Höhe des Zündpunktes in Beziehung zu ihrer Kompressionsfestigkeit, insofern als Stoffe von niedrigem Zündpunkt bei hoher Kompression leicht zum sog. „Selbstzündungsklopfen“ neigen. Da aber die — für das

¹ Im Original, wo sämtliche Maße in Zoll, alle Temperaturen in ° F angegeben sind, von 5° zu 5° F, d. h. bei einem Temperaturanstieg von 9—11° F pro min etwa alle 30 sec.

² I. P. T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 57. London 1929.

Verhalten im Motor allein maßgebenden — Zündpunkte unter hohem Druck anders liegen als bei Atmosphärendruck, so lassen sich aus Zündpunktsbestimmungen bei Atmosphärendruck nicht ohne weiteres Schlüsse auf die Kompressionsfestigkeit eines Kraftstoffes ziehen. Nach Jentzsch¹ ist es jedoch möglich, die apparativ diffizilere Bestimmung des Zündpunktes unter Druck² dadurch zu umgehen, daß man den Zündpunkt zwar bei Atmosphärendruck, aber unter Zufuhr verschiedener Sauerstoffmengen bestimmt.

Seine Methode beruht auf der Überlegung, daß ein unter Druck stehender Luftraum eine größere Sauerstoffmenge in der Raumeinheit enthält als gewöhnliche atmosphärische und gar erhitzte Luft, und daß dadurch die Entzündung begünstigt wird. Dieselbe Wirkung läßt sich bei atmosphärischer Spannung durch künst-

liche Sauerstoffzuführung erreichen. Jentzsch setzt somit die Zündwirkung eines bestimmten O_2 -Stromes im der Zündwi-

Luft unter bestimmtem Druck:

Das Vorhandensein dieser Parallelität wurde von mehreren Seiten³ bezweifelt, von Schäfer⁴ bestätigt. Jedenfalls werden die Zündungseigenschaften eines Öles durch Einbeziehung der zur Zündung bei verschiedenen Temperaturen erforderlichen Sauerstoffmengen nach Jentzsch schärfer charakterisiert als durch die früher übliche Bestimmung der Selbstzündungstemperatur allein. Für Dieseltreiböle bedeutet der Einfluß der Sauerstoffmenge, daß Öle mit hohem Sauerstoffbedarf (d. h. auf die Praxis übertragen, Öle, die bei gegebener Zylindertemperatur am Ende des Kompressionshubes erst bei hohem Druck zünden) unter Umständen im Dieselmotor völlig versagen können, wenn nicht die Kompression erhöht wird. Maßgebend ist hierbei nach Schäfer nicht die rein geometrisch errechnete

Kompression $\left(\frac{\text{Hubvolumen} + \text{schädlicher Raum}}{\text{schädlicher Raum}} \right)$,

sondern der wahre Druck am Ende des Kompressionshubes, der unter anderem von der Drehzahl und der Drosselklappenstellung weitgehend beeinflußt wird (s. Abb. 48). Bei genügender Berücksichtigung dieser Faktoren dürfte es möglich sein, die praktische Brauchbarkeit eines Kraftstoffes, die man bisher bei der Verschiedenartigkeit der Motorkonstruktionen nur auf Grund von Motorversuchen und auch nur für den speziellen, zu den Versuchen benutzten Motor sicher beurteilen zu können glaubte, schon nach ihrem Sauerstoffbedarf im Jentzschschen Zündwertprüfer zu beurteilen. Dabei ist für Dieseltreiböle zur Feststellung der Zündfähigkeit der Sauerstoffbedarf bei etwa 5000 — der möglichst niedrig sein soll —, für Vergasermotor-Kraftstoffe (Benzin, Benzol usw.) zur Beurteilung der Klopfestigkeit der Sauerstoffbedarf bei etwa 3000 — der möglichst hoch sein soll —.

Während bei genügend hoher Temperatur die Zündung unmittelbar nach Einbringen des Brennstoffes in den Prüfapparat erfolgt, tritt bei niedrigeren

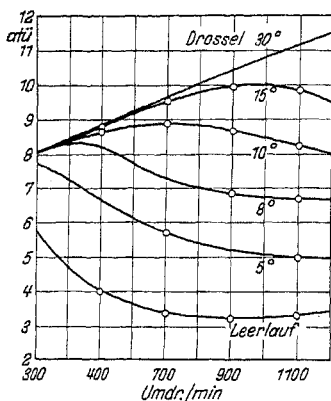


Abb. 48. Abhängigkeit des wahren Kompressionsdrucks von Drehzahl und Drosselklappenstellung (nach D. Schäfer).

¹ Jentzsch: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 69, 1353 (1925).

² Tausz u. Schulte: ebenda 68, 574 (1924); s. auch Berl. Heise u. Winnacker: Ztschr. physikal. Chem. Abt. A 139, 453 (1929); H. Hassenbach: Diss. Techn. Hochschule, Breslau 1930.

³ G. Bandte: Erdöl u. Teer 6, 269 (1930); vgl. auch A. v. Philippovich: Motorenbetrieb und Maschinenschmierung 2, 13, Beil. zu Petroleum 25, Nr. 30 (1929), sowie W. Hoff: Diskussion zum Vortrag von Schäfer (folgd. Fußn.).

⁴ D. Schäfer: Jahrbuch 1932 Schiffbautechn. Ges., S. 181, Vortrag 32. Hauptverslg. dieser Ges., Nov. 1931.

Zündpunkt.

Temperaturen ein gewisser Zündverzug auf, welcher wohl der verringerten Reaktionsgeschwindigkeit bei niedrigerer Temperatur entspricht. M. Brunner¹ nimmt weiterhin an, daß die primär entstehenden, zur Einleitung der Zündung erforderlichen aktiven Mol- oder Peroxyde von aktiven Stellen der Gefäßwand gebunden und dadurch inaktiviert werden könnten; erst eine weitere Menge solcher „Reaktionszentren“, deren Bildung natürlich entsprechende Zeit erfordert, würde dann die Explosion auslösen können. Bei schnelllaufenden Dieselmotoren muß der Zündverzug des Treiböles so gering wie möglich sein, da für jeden Expansionshub (bei dessen Beginn die Zündung erfolgt) nur kleine Bruchteile einer Sekunde zur Verfügung stehen. Um verschiedene Treiböle hinsichtlich dieser wichtigen Eigenschaft miteinander vergleichen zu können, hat F. A. Foord² einen besonderen Selbstentzündungsapparat [R.A.E. (Royal Aircraft Establishment)-Spontaneous Ignition Temperature Apparatus] konstruiert, bei welchem die Zeit zwischen Einspritzen des Brennstoff-Luftgemisches (mittels einer Düse, wie beim Motor selbst) und dem Eintritt der Selbstzündung auf elektrischem Wege automatisch registriert wird. Dem gleichen Zweck dient ein von O. C. Bridgeman und C. P. Marvin³ benutzter Apparat.

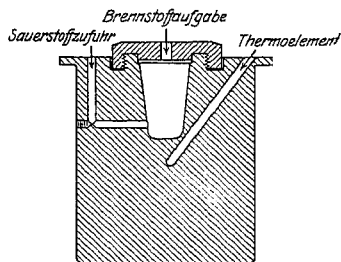


Abb. 49. Verbesserter Moorescher Zündpunktsprüfer.

Bestimmungsweise. Das Prinzip der im Laufe der Zeit entwickelten Apparate⁴ besteht durchweg darin, einen Metalltiegel (aus Platin oder aus nichtrostendem Stahl) unter Durchleiten von Luft oder Sauerstoff zu erhitzen, bei verschiedenen Temperaturen das Untersuchungsmaterial tropfenweise (bei festen Stoffen pulverförmig) in den Tiegel einzuführen und zu beobachten, bei welcher niedrigsten Temperatur eine Explosion auftritt.

Abb. 49 zeigt den Mooreschen Zündpunktsprüfer in der von Wollers und Ehmcke verbesserten Form⁵. Der aus V₂A-Stahl hergestellte Block mit tiegelförmiger Aushöhlung wird in einem senkrecht stehenden elektrischen Heizkörper erhitzt. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement gemessen, das schräg unter der Aushöhlung eingeführt wird.

Der „Zündwertprüfer“ von Jentzsch⁶, Abb. 50, enthält in sehr handlicher Zusammenstellung außer dem in einen elektrischen Ofen eingebauten Tiegel aus V₂A-Stahl, welcher 3 mit Sauerstoffzuführungsrohren versehene, 15 mm weite, 40 mm tiefe Zündkammern und eine Thermometerkammer (ohne Sauerstoffzuführung) besitzt, eine Einrichtung zur Regulierung, Messung und Trocknung des Sauerstoffstromes, sowie einen Regulierwiderstand für den Heizstrom. Er hat vor anderen Geräten den Vorzug, daß der eingebrachte Brennstoff in dem offenen Tiegel dauernd sichtbar bleibt.

¹ M. Brunner: *Helv. Chim. Acta* **12**, 295 (1929).

² F. A. Foord: *Journ. I.P.T.* **18**, 533 (1932).

³ O. C. Bridgeman u. C. F. Marvin: *Ind. engin. Chem.* **20**, 1219 (1928).

⁴ Holm: *Ztschr. angew. Chem.* **26**, 273 (1913); Constam u. Schlaepfer: *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **57**, 1491 (1913); Moore: *Journ. chem. Soc. Lond.* **1917**, 109; Wollers u. Ehmcke: *Kruppsche Monatsh.* **2**, 1 (1921); Tausz u. Schulte: *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* **68**, 574 (1924); Jentzsch: *ebenda* **69**, 1353 (1925).

⁵ Hersteller: F. Krupp A.-G., Essen.

⁶ Hersteller: Julius Peters, Berlin NW 21, Stromstr. 39.

Der aus einer Bombe mittels eines Reduzierventils mit genau 1 atü entnommene Sauerstoffstrom wird durch das Feinreguliertventil so eingestellt, daß er den Blasenähler mit einer bestimmten Blasenahl pro Minute (z. B. 60–5 ccm O_2) passiert. Nach Trocknung in dem Chlorealciumturm wird der Sauerstoff durch ein vertikales Rohr in die Mitte des elektrischen Ofens eingeleitet und gelangt so, genügend vorgewärmt, durch Verteilungskanäle in die drei Zündkammern. In die 4. Kammer wird ein Thermometer aus schwer schmelzbarem Glase (Meßbereich 200 bis 585°, Teilung in $\frac{5}{1}^{\circ}C$) oder ein Thermoelement eingesetzt.

Um eine Verunreinigung der Zündkammern durch unverbrannte Ölreste, Koks usw. zu verhindern, läßt man den Brennstoff nicht unmittelbar auf den Boden der Zündkammer fallen, sondern setzt vor dem Eintropfen des Öles kleine Vergasungsteller aus nichtrostendem Stahl in die Kammern ein; die Teller werden

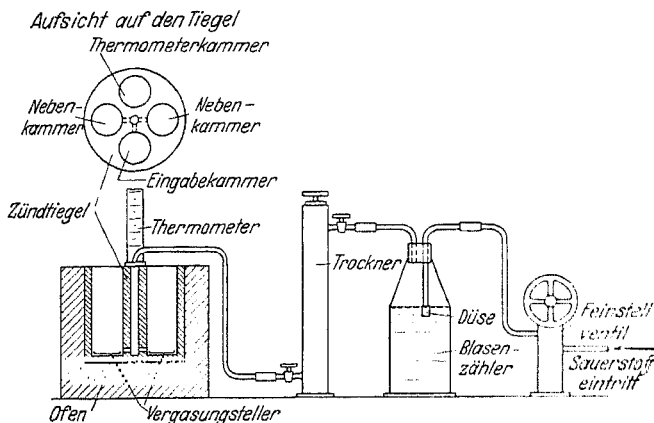


Abb. 50. Zündwertprüfer nach Jentzsch.

nach dem Zündversuch mit der Pinzette herausgenommen und gegen frische Teller ausgewechselt, wodurch gleichzeitig Reste schwerer Verbrennungsgase aus der Kammer entfernt werden. Da diese Gase auch in die Nebenkammern dringen, werden die hierin befindlichen Vergasungsteller gleichfalls zur Spülung mehrfach angehoben.

Zur Aufnahme einer Selbstzündungskurve verfährt man folgendermaßen:

Zunächst heizt man den elektrischen Ofen durch Volleinschalten des Stromes (ohne Widerstand) stark an, bis die Temperatur auf etwa 100° unterhalb des erwarteten Selbstzündungspunktes gestiegen ist; dann regelt man mittels des Vorschaltwiderstandes den Temperaturanstieg auf etwa 10°/min und stellt den Sauerstoffstrom auf 300 Blasen/min ein. Bei schwerer entzündlichen Stoffen erhöht man die Blasenahl entsprechend. Von 5 zu 5° gibt man nun je 1 Tropfen des Untersuchungsmaterials mit Pipette oder Glasstab in die mittlere Zündkammer (Vergasungsteller jedesmal auswechseln und mehrfach Spülhub ausführen!), bis die erste Selbstzündung auftritt. Hierauf schaltet man den Strom aus und setzt die Brennstoffzugabe bei fallender Temperatur in Zwischenräumen von etwa 30 sec fort, bis die Selbstzündungen aufhören. Dann schaltet man den Strom wieder ein und steigert nun die Temperatur unter weiterer Stoffzugabe langsamer (2–3°/min), bis wieder Selbstzündung erfolgt. Die so ermittelte Temperatur ist der untere Selbstzündungspunkt oder Zündpunkt (Zp_u) des Brennstoffes.

Anschließend bestimmt man den oberen Zündpunkt, indem man den Ofen wieder stark anheizt und die Prüfung bei vollständig abgestelltem Sauerstoffstrom bis zum Eintritt der Zündung (meist über 500°) fortsetzt. Dann stellt man auch die Heizung ab und prüft bei fallender Temperatur von 10 zu 10° weiter. Die niedrigste Temperatur, bei welcher hierbei (ohne Sauerstoffzufuhr) noch Selbstzündung auftritt, ist der obere Selbstzündungspunkt (Zp_o).

Weitere Punkte der Selbstzündungskurven (Beispiele solcher Kurven s. Abb. 51) erhält man, indem man bei verschiedenen, konstant eingestellten Sauerstoffblasenzahlen, z. B. 20, 40, 60, 80 und 100 Blasen/min, zunächst bei steigender Temperatur bis zum Auftreten der Zündung prüft, hierauf die Heizung abstellt und die Prüfung bei fallender Temperatur von 20 zu 20° bis zum Ausbleiben der Zündung fortsetzt. Manche Stoffe, und zwar nach den bisherigen Erfahrungen vorzugsweise solche, die überwiegend aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehen (vgl. Abb. 51, Kurve 2, 3, 5, 6 und 8), ferner auch Äthyläther, zeigen hierbei eine sehr charakteristische Zündungslücke (Jentzschsches Phänomen): z. B. gab das Benzin „b“ (Kurve 3) bei 80 Sauerstoffblasen pro Minute Zündungen von 540 fallend bis 460°, dann setzten die Zündungen von 460–320° aus, um bei 320–296° wieder aufzutreten.

Zur Feststellung etwaiger Zündungslücken muß man, wenn bei fallender Temperatur und einer bestimmten Blasenzahl die Zündung zum ersten Male ausgeblieben ist, die Prüfung bei weiter sinkender Temperatur fortsetzen, bis entweder erneut Zündungen auftreten oder der untere Zündpunkt erreicht ist. Für die Stoffe mit Zündungslücke ist nicht allein der niedrige Sauerstoffbedarf (Blasenzahl b) beim unteren Zündpunkt, sondern ebenso sehr die große Spanne zwischen Z_{pu} und Z_{pu} charakteristisch. Nach Jentzsch läßt sich daher aus dem Ausdruck

$$(Z_{pu} - Z_{pu})/(b + 1)$$

(von Jentzsch „Kennzündwert“ Z_k genannt) erkennen, ob der betreffende Stoff eine Zündungslücke hat oder nicht. Im ersten Fall liegt Z_k über 1, im letzteren darunter. Allgemein sollen alle Kohlenwasserstoffe, deren Wasserstoffgehalt das Verhältnis $H_8 : C_5$ überschreitet, $Z_k > 1$ und somit eine Zündungslücke aufweisen. (Für sauerstoffhaltige Körper gilt diese Regel nicht ohne weiteres, da zwar Äthyläther $C_4H_{10}O$ eine Zündlücke hat, Alkohol C_2H_6O aber nicht.)

Tabelle 15 zeigt zum Vergleich die Flamm- und Zündpunkte (Pensky-Martens) einiger Brennstoffe sowie die oberen und unteren Zündpunkte nebst zugehörigen niedrigsten Blasenanzahlen¹ (Schmieröle vgl. S. 328).

Besonders niedrig ist der untere Zündpunkt des Äthyläthers (200° bei 300 Blasen).

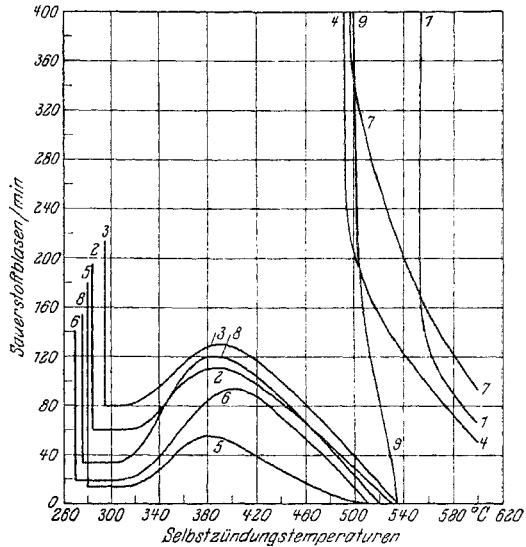


Abb. 51. Selbstzündungskurven nach Jentzsch. Benzol, 2 und 3 Benzin, 4 Phenolöl, 5 Petroleum, 6 russisches Gasöl, 7 Treiböl aus Steinkohlenteer, 8 dgl. aus Braunkohlenteer, 9 Methylalkohol.

Tabelle 15. Flamm- und Zündpunkte einiger flüssiger Brennstoffe.

Brennstoff	F_p (P_{21}) °C	Untere Z_p , °C	Niedrigste O ₂ -Blasen- zahl/min	Oberer Z_p , °C
Normalbenzin . . .	—26	300	96	—
Motorenbenzin . . .	—22	290	36	540
BV-Motorenbenzol . . .	—10	540	160	680
Spiritus den.	+12	400	276	485
Petroleum	+52	290	22	500
Dieseltreiböl	+74	268	35	—
Braunkohlenteerheizöl	+78	285	72	560

Die mit dem Apparat von Jentzsch erhaltenen Werte werden am zweckmäßigsten in Form der erwähnten Kurven dargestellt; die von Jentzsch vorgeschlagene Berechnung des sog. „Zündwertes“ $t/(b + 1)$ als Quotienten aus Selbstzündungstemperatur t und zugehöriger kleinster Sauerstoffblasenzahl b ist zur Charakterisierung der Zündungseigenschaften nicht geeignet, da sowohl eine Zunahme von t wie eine solche von b eine Abnahme der Zündneigung (und umgekehrt) bedeutet, der wahre Zündwert also mit t und b gleichzeitig wachsen oder abnehmen müßte, während er nach der Formel von Jentzsch durch Änderungen von t und b in verschiedenem Sinne beeinflusst wird¹. Richtiger wäre es, das Produkt der beiden in gleichem Sinne wirkenden Einflußgrößen $t(b + 1)$ zu bilden und, da die Zündneigung eines Stoffes ihm umgekehrt proportional ist, in eine Konstante zu dividieren. Mit der Größe $\frac{100000}{t(b + 1)}$ ergäben sich z. B. ganz brauchbare Kennziffern für die Zündneigung.

Amerikanische Methode².

Der Apparat besteht aus einem offenen 160-cm-Erlenmeyerkolben (114 mm hoch, 60 mm unterer, 28 mm oberer Durchmesser) aus Pyrexglas, der in einem Bade aus geschmolzenem Metall (für niedrige Temperaturen eine Pb-Sn-Cd-Legierung, für mittlere Temperaturen Pb-Sn-Legierung [1:1], für hohe Temperaturen Pb) durch einen Gasbrenner erhitzt wird. Das Metall wird in einen je etwa 13 cm hohen und weiten eisernen Topf mit rundem Boden etwa 9 cm hoch eingefüllt; der Erlenmeyerkolben soll zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe in das geschmolzene Metall eintauchen und nirgends die Wandung des Topfes berühren.

Man erhitzt das Bad, in dem sich ein Thermoelement oder geeignetes Thermometer befindet, auf die vermutete Selbstzündungstemperatur des zu untersuchenden Öles und hält diese Temperatur konstant. Dann gibt man das Öl aus einer feinen Pipette tropfenweise in den Kolben, und zwar sowohl einzelne Tropfen wie auch mehrere Tropfen auf einmal. Tritt bei irgendeiner Tropfenmenge Selbstzündung ein, so wiederholt man die Prüfung bei einer um 5° tieferen Temperatur usw., bis die Zündung ausbleibt. Erhält man bei der ersten Prüftemperatur überhaupt keine Zündung, so steigert man die Temperatur um je 5° bis zum Auftreten der Zündung.

Die Prüfung erfolgt also bei Atmosphärendruck, ohne daß während der Versuche Luft oder Sauerstoff durch den Kolben geleitet wird; nur zwischen den einzelnen Brennstoffzugaben bläst man einen schwachen Luftstrom durch den Kolben, um die Dämpfe und Verbrennungsgase zu entfernen.

11. Wärmetechnische Prüfungen.

a) Spezifische Wärme.

Die in cal/g · Grad gemessene spezifische Wärme c_t eines Stoffes bei einer Temperatur t^0 gibt an, wie viele Calorien man einem Gramm dieses Stoffes zuführen muß, um seine Temperatur von t^0 auf $(t + 1)^0$ zu steigern. Da c von der Temperatur abhängig ist (mit steigender Temperatur zunimmt), so muß die Bezugstemperatur angegeben werden. Außer mit der wahren spezifischen Wärme $c_t = dQ/dt$, d. h. der bei einer bestimmten Temperatur einer Temperaturänderung um dt entsprechenden Änderung des Wärmegehaltes Q (pro Gramm Substanz), rechnet man auch mit der mittleren

¹ Z. B. hätten bei Berechnung des Zündwertes nach Jentzsch ein Stoff mit Zündpunkt 300° bei 60 Sauerstoffblasen pro Minute und ein solcher mit Zündpunkt 500° bei 100 Blasen den gleichen Zündwert 5,0, obgleich natürlich der zweite Stoff bedeutend schwerer zündet als der erste.

² A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D2, S. 33.

spezifischen Wärme zwischen 2 verschiedenen Temperaturen t_1 und t_2 (z. B. 15 und 100°), die den $(t_2 - t_1)$ ten Teil der von 1 g Substanz bei der Erwärmung von t_1 auf t_2° aufgenommenen Wärmemenge darstellt.

Bei Ölen, Paraffin, Fettsäuren usw. interessiert praktisch hauptsächlich die mittlere spezifische Wärme, nämlich zur Feststellung des gesamten Wärme- (bzw. Kälte-) bedarfs bei der Berechnung von Heiz- und Kühlanlagen, z. B. für die Anwärmerung der zu destillierenden Öle (wozu man in der Regel Abdampf oder die Wärme der heißen Destillate bzw. der flüssigen Destillationsrückstände benutzt) oder für die Abkühlung der paraffinhaltigen Destillate zwecks Abpressung des Paraffins.

Die wahren spezifischen Wärmen bei 15° c_{15} liegen bei fast allen Mineralölen und Fetten (soweit bekannt) zwischen 0,4 und 0,5 cal/g · Grad; bei Roherdölen und deren Destillaten zeigt sich dabei eine kleine, nicht ganz regelmäßige Abhängigkeit vom spez. Gew. und den Siedegrenzen: die spezifisch leichteren bzw. niedriger siedenden Öle haben etwas höhere spezifische Wärmen, wie folgende Tabelle 16 zeigt.

Tabelle 16. Spezifische Gewichte und spezifische Wärmen verschiedener Rohöle und Erdölprodukte bei 15° 1.

Art des Öles	d_{15} g/l	c_{15} cal/g · Grad	Beobachter
Rohöle:			
Caddo	822	0,450	Bushong und Knight
Oklahoma	844	0,464	Dgl.
Texas (Golfküste)	929	0,430	Dgl.
Mexiko	928	0,440	Dgl.
Destillate:			
Rohbenzin	745	0,4730	Fortsch und Whitman
Schwerpetroleum (Mineral seal oil)	826	0,4726	g
Gasöl	857	0,4400	Dgl.
„	877	0,4120	Dgl.
„ (galiz.)	872	0,4570	Kraussold
Transformatoröl (amer.)	873	0,4482	Dgl.
Turbinenöl Gargoyle	911	0,4381	Dgl.
Maschinenöl (amer.)	929	0,4335	Dgl.
Rückstände			
Zylinderöl (steam refined cylinder stock)	918	0,4180	Fortsch und Whitman
Geeracktes Gasöl ²	997	0,3875	Dgl.
v. Pennsylvania-Öl	902	0,4350	Henderson, Ferris und McIlvain
v. Midcontinent-Öl	917	0,4360	
v. Golfküsten-Öl	947	0,4200	

¹ Zitiert nach H. Kraussold: Petroleum 28, Nr. 3, S. 1 (1932); s. F. W. Bushong u. L. L. Knight: Journ. Ind. engin. Chem. 12, 1197 (1920); A. R. Fortsch u. W. G. Whitman: ebenda 18, 795 (1926); L. M. Henderson, S. W. Ferris u. J. M. McIlvain: ebenda, Analyt. Edit. 1, 148 (1929); ferner E. Kuklin: Journ. Russ. phys.-chem. Ges. [russ.] 15, 106 (1883); N. Karawajew: Petroleum 9, 1114 (1914); H. S. Bailey u. C. B. Edwards: Journ. Ind. engin. Chem. 12, 891 (1920); Wilson u. Barnard: S.A.E.-Journ. 10, 65 (1922); E. H. Leslie u. J. C. Geniesse: Ind. engin. Chem. 10, 582 (1924); E. H. Zeitfuchs: ebenda 18, 79 (1926).

² Dem hohen spez. Gew. nach offenbar Rückstand.

Bemerkenswert hoch ($> 0,5$), schon bei gewöhnlicher Temperatur, ist die spezifische Wärme von festem Paraffin (s. S. 299). Die Werte der Fettsäuren und fetten Öle s. S. 748/49.

Die Zunahme der wahren spezifischen Wärme mit der Temperatur kann bei Mineralölen in erster Näherung proportional der Temperatursteigerung gesetzt werden:

$$c_t = c_{t_0} + \alpha (t - t_0).$$

Der Temperaturkoeffizient α ist etwa von der Größenordnung des Ausdehnungskoeffizienten, wird aber von den verschiedenen Autoren ziemlich verschieden angegeben. Den niedrigsten Wert fanden Wilson und Barnard:

$$c_t = 0,56 + 0,0006 (t - 100)$$

für Benzin und Petroleum bis 400°, den höchsten Leslie und Geniesse:

$$c_t = 0,4962 + 0,001481 (t - 100)$$

für Schmieröle zwischen 40 und 140°. Bushong und Knight und mit ihnen auch Eckart¹ nahmen an, daß c proportional der absoluten Temperatur wäre, wodurch α variabel, und zwar abhängig von c würde:

$$c_t = c_{t_0} \cdot (t + 273)/(t_0 + 273) = c_{t_0} + (t - t_0) \cdot c_{t_0}/(t_0 + 273);$$

hiernach würde $\alpha = c_{t_0}/(t_0 + 273)$. Eckart sucht c_{15} selbst als Funktion von d_{15} darzustellen (hauptsächlich auf Grund der Messungen von Bushong und Knight) und gelangt so zu der Formel:

$$c_T = (0,7125 - 0,3105 d_{15}) \cdot T/288.$$

Auch Cragoe² nimmt für c_{15} eine Abhängigkeit von d_{15} , außerdem eine solche von der chemischen Natur des Erdöls an:

$$c_t = A/\sqrt{d_{15}} + 0,0009 (t - 15),$$

wobei für Naphthenbasisöle $A = 0,405$, für Paraffinbasisöle $A = 0,425$, für Mischöle $A = 0,415$ gesetzt werden soll.

Kraussold (l. c.), der die verschiedenen Formeln an den Messungen der in Fußnote 1, S. 73 aufgeführten Autoren, auch solchen von Mabery und Goldstein³ sowie einigen eigenen Versuchen kontrollierte, kam zu folgenden Durchschnittsformeln, welche die berücksichtigten Meßwerte auf $\pm 3\%$ richtig wiedergeben:

1. für $d_{15} \geq 0,9$: $c_t = 0,937 + 0,56 \cdot d_{15} + 0,0011 (t - 15)$,
2. für $d_{15} \leq 0,9$: $c_t = 0,711 - 0,308 \cdot d_{15} + 0,0011 (t - 15)$.

Nach diesen Formeln lassen sich also die spezifischen Wärmen von Erdölen und Erdölfraktionen lediglich auf Grund der Bestimmung von d_{15} annähernd berechnen.

Die Produkte aus spezifischer Wärme und At.-Gew. bzw. Mol.-Gew. ergeben bekanntlich die Atom- bzw. Molwärme. Da letztere sich bei festen Körpern nahezu additiv aus den Atomwärmen zusammensetzt⁴, so kann man für solche bei bekannter Elementarzusammensetzung die Molwärme und somit auch die spezifische Wärme (bei 15°) ungefähr berechnen. Letztere erhält man, indem man die Prozentzahlen C, H, O und S mit den Faktoren 0,0015 für C, 0,023 für H, 0,0025 für O, 0,0017 für S multipliziert und die Produkte addiert⁵. Je wasserstoffreicher ein Öl ist, um so höher, je kohlenstoff- und sauerstoffreicher es ist, um so niedriger ist also seine spezifische Wärme.

Bestimmungsweise.

α) Nach Graefe⁶. In einer Hempelschen Calorimeterbombe wird eine bestimmte Menge eines Körpers von bekannter Verbrennungswärme, z. B. 0,41–0,43 g reine Cellulose (Absorptionsblöcke von Schleicher und Schüll, 1 g = 4175 cal),

¹ Eckart: Mech. Eng. 47, 535 (1925).

² Cragoe: Internat. Critical Tables 2, 151 (1927).

³ Mabery u. Goldstein: Proc. Amer. Acad. 37, 539 (1902).

⁴ Kopp: Liebig's Ann., Suppl. 3, 329 (1864/65).

⁵ Die von Kopp angegebenen Atomwärmen betragen für C 1,8, für H 2,3, für O 4,0, für S 5,4. Obige Faktoren sind durch Division der Atomwärmen durch das 100fache der zugehörigen Atomgewichte (12, 1, 16 und 32) entstanden.

⁶ Graefe: Petroleum 2, 521 (1906/07).

in einem Calorimeter verbrannt, welches als Badflüssigkeit das zu untersuchende Öl enthält. Aus der Menge des angewandten Cellulose (a g), der Menge des Öles (b g), dem Wasserwerte des Calorimeters (W) und der beobachteten Temperatursteigerung (τ°) läßt sich dann nach bekannten Gesetzen die spezifische Wärme c berechnen:

$$a \cdot 4175 = W \cdot \tau + b c \tau.$$

β) Elektrische Methode. Diese Methode wird vorzugsweise angewandt, besonders zur Bestimmung von c bei Temperaturen, die von der Zimmertemperatur erheblich abweichen¹. Durch einen Heizwiderstand (z. B. Tauchsieder), der sich in dem zu untersuchenden Öl (a g) befindet, wird ein elektrischer Strom von bekannter konstanter Spannung e und Stärke i eine bestimmte Zeit z lang hindurchgeschickt und die Temperaturerhöhung τ des Calorimeters (Wasserwert W) bestimmt. Die Heizleistung wird mit genauen Millivolt- und Milliampereometern gemessen, wobei ersteres mit den Enden des Heizdrahtes zu verbinden ist. Die Berechnung der spezifischen Wärme erfolgt mit Hilfe des Jouleschen Gesetzes:

$$(a \cdot c + W) \tau = 0.2388 e \cdot i \cdot z.$$

Abb. 52 zeigt die von Kraussold benutzte Anordnung. Der Mantel des Calorimeters war mit Anilin gefüllt, das genau auf die Versuchstemperatur (z. B. 40° oder 110°) eingestellt wurde. Die mit dem Beckmannthermometer d gemessene Temperatursteigerung wurde, wie bei calorimetrischen Messungen im Interesse der Genauigkeit üblich, möglichst niedrig (höchstens $1,5^\circ$) gehalten.

b) Verdampfungswärme.

Verdampfungswärme ist diejenige Wärmemenge (kcal), welche erforderlich ist, um 1 kg Flüssigkeit von der Temperatur des Siedepunktes in 1 kg Dampf von der gleichen Temperatur zu verwandeln. „Totale Verdampfungswärme“ bedeutet die Wärmemenge, die man 1 kg Flüssigkeit von Zimmertemperatur zuführen muß, um sie in Dampf von der Siedetemperatur zu verwandeln. Ihre Bestimmung ist bei der Einrichtung des Destillationsbetriebes zur Feststellung der Heizanlagen, der Kühlergrößen und der Kühlwassermengen nötig, wenn nicht nach Erfahrungsgrundlagen gearbeitet wird.

Bestimmungsweise.

α) Direkte Bestimmung² (Abb. 53).

Die im Kolben A aus $\frac{1}{2}$ l des zu untersuchenden Öls entwickelten Dämpfe gelangen durch $a b$ nach dem doppelwandigen Raum c und von dort unter dem

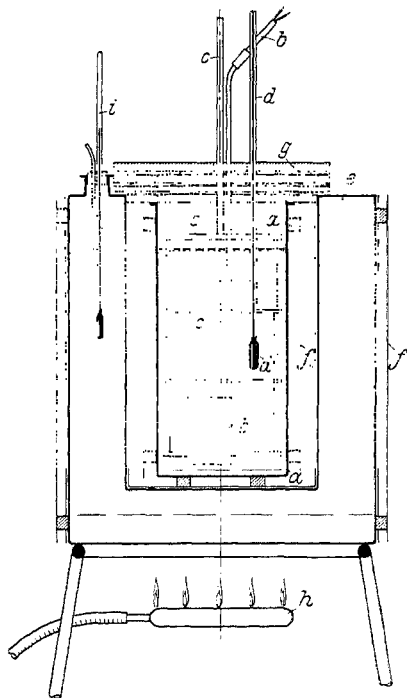


Abb. 52. Apparatur zur Bestimmung der spezifischen Wärme auf elektrischem Wege (nach Kraussold).

¹ Kraussold: l. c., siehe Kohlrausch: Lehrbuch der praktischen Physik, 16. Aufl., S. 186. 1930.

² v. Syniewski: Ztschr. angew. Chem. 11, 621 (1898), verbessert von der P.T.R.

Glasstopfen *z* hinweg nach der in das Wasser des Calorimeters *B* eingetauchten silbernen Rohrschlange *e*, in welcher sie verdichtet werden. Das Rohr *b* ist in dem weiteren Rohr *a* so angebracht, daß es fast auf der ganzen Strecke von den heißen Dämpfen der Flüssigkeit umspült ist, wodurch vorzeitige Kondensation vermieden wird. Das schräg abgeschliffene Ende des Rohres *b* liegt an der Wandung des Gefäßes *c* an, um Tropfenbildung und dadurch bedingtes Überspritzen bereits verdichteter Flüssigkeit in das Kondensationsgefäß zu vermeiden. Vor Beginn der calorimetrischen Messung hält man das zuvor leer gewogene Kondensationsgefäß durch Stopfen *z* so lange verschlossen, bis alle Teile des Apparates gut vorgewärmt sind und durch *c* nur noch unverdichtete Dämpfe streichen, bzw. wenn z. B. nicht eine einheitliche Substanz untersucht wird, sondern die Verdampfungswärme einer bestimmten Destillatfraktion ermittelt werden soll, bis zur Erreichung

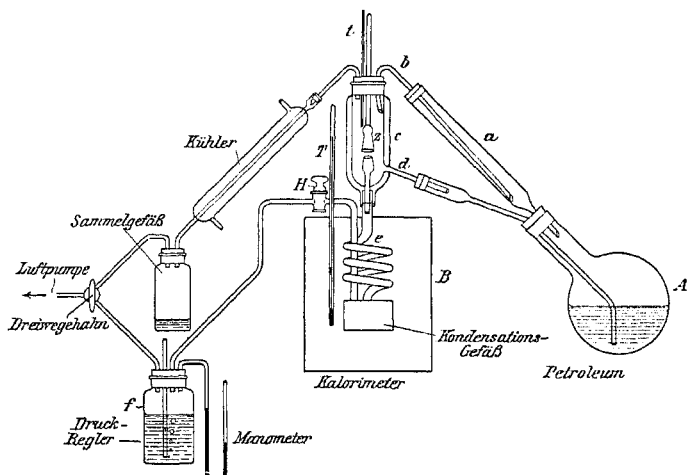


Abb. 53. Apparat zur Bestimmung der Verdampfungswärme.

der gewünschten Anfangstemperatur. Die verdichteten Dämpfe fließen durch Rohr *d* ab. Die Temperaturen des Wassers und der Dämpfe werden durch die Thermometer *T* und *t* gemessen. Um eine genügende Menge der Dämpfe durch den Kühler oder das Kondensationsgefäß zu leiten, erzeugt man mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe einen Unterdruck von wenigen Millimetern Hg; vermittelt eines Dreizegehahnes kann die Pumpe mit dem Kühler oder dem Kondensationsgefäß verbunden werden. Zur Regelung des Druckes bei ungleichem Arbeiten der Pumpe dient eine mit Wasser gefüllte Flasche, in die ein beiderseits offenes Glasrohr verschiebbar eintaucht. Man regelt zunächst bei geschlossenem Hahn *H* die Geschwindigkeit des Saugens so, daß aus dem Glasrohr in der Wasserflasche im langsamen Tempo Luftblasen aufsteigen, verbindet dann die Pumpe mit dem Kühler und bei der gewünschten Höhe der Anfangstemperatur der zu untersuchenden Fraktion in *c* mit dem Kondensationsgefäß, öffnet *H* und unmittelbar darauf den Stopfen *z*. Die Dämpfe kondensieren sich nünmehr in dem Schlangengerohr *e*, indem sie ihre Verdampfungswärme an die im Calorimeter befindliche gewogene Wassermenge (etwa 1200 g) abgeben. Man stellt unter ständigem Rühren die Temperatursteigerung des Calorimeterwassers¹ fest und unterbricht den Versuch, wenn entweder die Temperatur um 1–2° gestiegen ist oder das Thermometer in *c* das Ende der zu untersuchenden Fraktion anzeigt. Man schließt hierauf *z*, stellt die Saugpumpe und die Heizflamme ab und rührt das Calorimeterwasser noch so lange, bis die Temperatur nicht mehr steigt. [Für sehr genaue Bestimmungen

¹ Zum Schutze des Calorimeters *B* gegen Wärmestrahlung setzt man eine starke Asbestscheibe zwischen *B* und den unter dem Kolben *A* befindlichen Brenner.

müßte man alle bei der Heizwertbestimmung geschilderten Korrekturen für Wärmeaustausch usw. (S. 83 f.) berücksichtigen.] Anschließend nimmt man die Apparatur auseinander, trocknet das Kondensationsgefäß äußerlich ab und bestimmt durch Wägung die Menge des Kondensats. Zur Berechnung der Verdampfungswärme muß man den Wasserwert des Calorimeters kennen, den man am besten bei gleich großer eingefüllter Wassermenge durch Verdampfung einer Substanz von bekannter Verdampfungswärme (z. B. Wasser = 539 cal/g) ermittelt.

Berechnung. Es seien W der Wasserwert des mit Wasser gefüllten Calorimeters, t_a und t_e dessen Anfangs- und Endtemperaturen, t_s der Siedepunkt der Flüssigkeit (bei nicht konstant siedenden Substanzen ihr „mittlerer“ Siedepunkt, s. u.), e g die Menge des Kondensats, x die auf die Ausgangstemperatur t_e bezogene „totale Verdampfungswärme“. Dann ist die von dem Dampf bei seiner Kondensation und Abkühlung bis auf t_e abgegebene Wärmemenge $q = e \cdot x$ gleich der vom Calorimeter aufgenommenen Wärmemenge $q = W (t_e - t_a)$. Also wird

$$x = W (t_e - t_a) / e.$$

Ist die mittlere spezifische Wärme c der Untersuchungssubstanz zwischen t_e und t_s bekannt, so ergibt sich die reine Verdampfungswärme zu $x - c(t_s - t_e)$. Analog berechnet sich der Wasserwert bei der Eichung mit Wasserdampf zu $W = e \cdot x / (t_e - t_a)$ oder, da in diesem Falle $x - c(t_s - t_e) = 539$ cal/g, $t_s = 100$ und $c = 1$ cal/g·Grad ist, $W = e (639 - t_e) / (t_e - t_a)$.

Die totalen Verdampfungswärmen verschiedener Erdölfraktionen liegen zwischen 130 und 190 cal/g (vgl. auch S. 192).

β) Indirekte Bestimmung¹ aus Mol.-Gew. und Siedepunkt (in absoluter Temperatur). Auf Mineralöle kann man die Troutonsche Formel zur Berechnung der Verdampfungswärme anwenden, wenn man für Mol.-Gew. und Siedepunkt mittlere Größen bestimmt. Es ist dann die Verdampfungswärme:

$$W = 20 T/M.$$

Das mittlere Mol.-Gew. eines Öles bestimmt man z. B. durch Auflösen von o g Öl in s g technischer Stearinsäure, deren Gefrierpunktskonstante k durch einen Vorversuch mit einem Körper von bekanntem Mol.-Gew. festgestellt ist, und Messung der Gefrierpunktserniedrigung t :

$$M = o \cdot 100 \cdot k / s \cdot t.$$

Zur Bestimmung des mittleren Siedepunktes destilliert man das Öl im Engler-Apparat (S. 161) unter Feststellung der Siedegrenzen von 10 zu 10%. Das arithmetische Mittel dieser Temperaturen ergibt den mittleren Siedepunkt. Z. B. erhielt Graefe bei einem leichten Braunkohlenteeröl vom mittleren Mol.-Gew. 113 folgende Zahlen:

Destillat	Siedebeginn	10 %	20 %	30 %	40 %	
Temperatur °C	124	173	184	192	201	
Destillat	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	98 %
Temperatur °C	210	221	234	255	285	300

Daraus folgt: mittlerer Siedepunkt = 216° C = 489° absol. Temperatur.

Statt der von Graefe angegebenen Bestimmung des mittleren Siedepunktes, die durch Siedebeginn und Siedeende (98 %-Punkt) immer Unsicherheiten einschließt, empfiehlt sich die Ermittlung der Kennziffer nach Wa. Ostwald, die ja auch die mittlere Siedetemperatur, aber unter Vermeidung der angedeuteten Unsicherheit erfaßt (S. 195).

Unter Benutzung der Troutonschen Formel berechnet sich die Verdampfungswärme des untersuchten Leichtöls zu

$$W = 20 T/M = 20 \cdot 489/113 = 86,5 \text{ cal/g.}$$

Zur Berechnung der totalen Verdampfungswärme kommt hierzu noch die Wärmemenge, die zur Erwärmung des Öles von Zimmertemperatur (25°) auf den mittleren Siedepunkt (216°) erforderlich ist; hierzu muß die mittlere spezifische Wärme des Öles zwischen 25 und 216° bekannt sein.

c) Schmelzwärme.

Schmelzwärme ist die zur Überführung von 1 kg fester Substanz von der Temperatur des Schmelzpunktes in den geschmolzenen Zustand erforderliche Wärmemenge, gemessen in kcal/kg oder cal/g.

Ihre Kenntnis ist für die Berechnung der zum Aufschmelzen von Paraffin usw. erforderlichen Wärmemenge wichtig; gelegentlich dient sie auch zur Feststellung der Beziehung zu anderen technischen Eigenschaften von Erdölprodukten¹.

Bestimmungsweise.

α) Direkte Bestimmung². Man bringt eine gewogene Menge m des geschmolzenen Körpers (Schmp. $\tau > 0^\circ$) von der Temperatur t in ein Eiscalorimeter, wodurch er unter gleichzeitigem Erstarren auf 0° abgekühlt wird. Durch die hierbei freiwerdende Wärmemenge Q wird die Eismenge M g geschmolzen, d. h. $Q = 80 M$ (80 cal/g = Schmelzwärme des Eises). Sind c und c' die spezifischen Wärmen der untersuchten Substanz im flüssigen und festen Zustand und q die Schmelzwärme, so wird $Q = m[c(t - \tau) + q + c'\tau]$, daher $q = 80 M/m - c(t - \tau) - c'\tau$.

β) Indirekte Bestimmung. Durch Zusatz von Stoffen, die in der Schmelze löslich, im erstarrten Stoff unlöslich sind, wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Diese Erniedrigung steht nach van't Hoff zur Molekularkonzentration des Zusatzes in der Schmelze, der absoluten Schmelztemperatur T und der Schmelzwärme W in zahlenmäßiger Beziehung. Ist k die molekulare Gefrierpunkterniedrigung, so ergibt sich

$$W = 0,02 \cdot T^2/k.$$

d) Wärmeleitung.

Das Wärmeleitvermögen ist die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 qcm hindurchfließt, wenn senkrecht zu diesem Querschnitt auf 1 cm das Temperaturgefälle 1° herrscht. Es hat die Dimension cal · cm⁻¹ · sec⁻¹ · Grad⁻¹.

Die Wärmeleitung der Öle spielt eine Rolle bei der Wärmeableitung in elektrischen Transformatoren, die zwecks besserer elektrischer Isolierung mit Öl gefüllt werden (s. S. 259), bei der Verwendung graphithaltiger Schmieröle (s. S. 393), bei der Abkühlungsdauer der öligen Destillationsrückstände in der Technik, bei Feststellung der Erstarrungsgrenzen u. dgl.

Die Bestimmung erfolgt durch Ermittlung des Temperaturverlaufs in einer zwischen zwei Kupferplatten von Zimmertemperatur befindlichen dünnen Flüssigkeitsschicht, wenn die untere Platte auf 0° abgekühlt wird³.

Das Wärmeleitungsvermögen der Mineralöle und fetten Öle ist durchweg gering, zwischen $2,2 \cdot 10^{-4}$ (Vaselin) und $4,73 \cdot 10^{-4}$ cal/cm · sec · Grad (Paraffin) bei Zimmertemperatur (Vergleichswerte: Olivenöl $3,92 \cdot 10^{-4}$, Ricinusöl $4,25 \cdot 10^{-4}$, Wasser $14,3 \cdot 10^{-4}$, Graphit $117 \cdot 10^{-4}$, Elektrolyt(kupfer $9200 \cdot 10^{-4}$).

e) Heizwert (Verbrennungswärme).

Die Verbrennungswärme eines Stoffes ist die in Calorien (cal) bzw. Kilocalorien (kcal) gemessene Wärmemenge, welche bei der vollständigen Verbrennung von 1 g bzw. 1 kg (bzw. bei Gasen 1 cbm bei 0° oder 15° und 760 mm) des Stoffes zu CO₂, H₂O, evtl. SO₂, N₂ usw. und Abkühlung

¹ G. v. Koziecki u. St. v. Pilat: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 24, 71 (1917).

² Kohlrausch: 16. Aufl., 1930. S. 196; Ostwald-Luther, 4. Aufl., 1925. S. 381.

³ Weber: Wiedemanns Ann. 10, 668 (1880); 11, 345 (1880); Kohlrausch, 16. Aufl., 1930. S. 200.

der Verbrennungsprodukte auf die Ausgangstemperatur (z. B. 20° beim Calorimeterversuch) frei wird. Die Maßeinheiten sind demnach cal/g, kcal/kg oder kcal/cbm. Zur Umrechnung in das in Amerika und England gebräuchliche technische Wärmemaß „British Thermal Unit“ (B.T.U.), d. h. die Wärmemenge, die ein englisches Pfund (453,6 g) Wasser von 39,1° F (3,95° C) auf 40,1° F (4,5° C) zu erwärmen vermag, dienen die Beziehungen:

$$1 \text{ B.T.U.} = 0,252 \text{ kcal; } 1 \text{ kcal} = 3,968 \text{ B.T.U.};$$

$$1 \text{ B.T.U. pro engl. Pfund} = 0,55 \text{ cal/g; } 1 \text{ B.T.U. pro Kubikfuß} = 8,9 \text{ kcal/cbm.}$$

Der technisch ausnutzbare „Heizwert“ ist kleiner als die calorimetrisch bestimmte Verbrennungswärme, da diese die Kondensationswärme des Wasserdampfes sowie die bei der Abkühlung der Verbrennungsprodukte auf die Ausgangstemperatur freiwerdende Wärmemenge umfaßt, während bei allen technischen Verbrennungsprozessen das Wasser dampfförmig entweicht und auch die Verbrennungsgase mit Temperaturen $> 100^\circ$ abziehen. Man bezeichnet daher die wahre Verbrennungswärme als „oberen“, die technisch verwertbare als „unteren“ Heizwert¹. Die Differenz zwischen oberem und unterem Heizwert berechnet sich wie folgt: Enthält der Brennstoff $W\%$ Wasser und $H\%$ Wasserstoff, so beträgt die totale Verdampfungswärme des Verbrennungswassers (auf Ausgangstemperatur 20° bezogen)

$$5,85 \cdot (W + 9H) \text{ cal/g.}$$

Praktisch beträgt der Unterschied zwischen oberem und unterem Heizwert bei flüssigen Brennstoffen meistens 350–650 cal/g, bei festen Brennstoffen 250–300 cal/g.

Die Kenntnis des Heizwertes ist erforderlich zur Bewertung solcher Erdöl- bzw. Teerprodukte, die als Heiz- oder Treibstoffe dienen sollen, also bei Benzin, Treiböl, Heizöl, Gas und Koks.

Da Wasserstoff von allen Elementen den höchsten Heizwert besitzt (oberer Heizwert 33,9 kcal/g, unterer Heizwert 28,5 kcal/g, gegenüber 8 kcal/g für Kohlenstoff), so ist der Heizwert der Erdölprodukte um so größer, je höher ihr Wasserstoffgehalt ist. Die näheren Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und chemischer Zusammensetzung werden durch Formeln von Dulong u. a.² wiedergegeben, nach welchen sich der Heizwert einer Verbindung annähernd aus der Elementaranalyse berechnen läßt. Da in diesen Formeln jedoch die verschiedenen möglichen Bindungsarten der Atome, welche von Einfluß auf die Verbrennungswärme sind, nicht berücksichtigt werden, so ist die direkte Bestimmung des Heizwertes im Calorimeter wesentlich zuverlässiger und daher unbedingt vorzuziehen.

Bestimmungsweise (für feste und flüssige Stoffe)³.

Der Heizwert fester und flüssiger Stoffe wird durch Verbrennung von etwa 1 g Substanz⁴ in der calorimetrischen Bombe mit komprimiertem Sauerstoff

¹ Eine internationale Regelung der Bezeichnungen steht noch aus; in England unterscheidet man „oberen“ und „unteren“ Heizwert als „gross“ und „net“ calorific value, in Frankreich als „pouvoir calorifique“ und „pouvoir calorifique inférieur“ oder „valeur thermique“. Vgl. Zwanglose Mitt. DVM, Mai 1931, Heft 21, S. 292.

² Sog. „Verbandsformel“ der deutschen Ingenieure, Formeln von Mendelejeff, von Sherman und Kopff, siehe z. B. H. Menzel: Theorie der Verbrennung, 1924, 31; H. Jentzsch: Flüssige Brennstoffe, S. 52. VDI-Verlag 1926.

³ Vgl. Normblatt DIN-DVM 3716, August 1931.

⁴ Die Einwaage ist so zu bemessen, daß nur ein Drittel des zur Verfügung stehenden Sauerstoffes verbraucht wird und die Temperatur des Calorimeterwassers um höchstens 2–3° steigt, d. h. daß 6–8 kcal, bei unter 200° siedenden Flüssigkeiten nicht über 6 kcal entwickelt werden.

bei etwa 25 at Druck und Messung der hierbei frei werdenden Wärmemenge ermittelt. Bei der angegebenen Arbeitsweise entsteht bei schwefelhaltigen Ölen nicht, wie bei der Verbrennung an freier Luft, gasförmiges SO_2 , sondern verdünnte Schwefelsäure, außerdem, wie schon bemerkt, nicht dampfförmiges, sondern flüssiges Wasser; ferner verbrennt der eiserne Zünddraht mit. Von der gemessenen Wärmemenge sind daher zur Berechnung des Heiz-

wertes noch verschiedene Abzüge zu machen (s. S. 84).

Apparatur und Arbeitsweise. Die von Kroecker verbesserte Berthelot-Mahlersche Calorimeterbombe¹ (Abb. 55) hat sich für wissenschaftliche und technische Zwecke gut bewährt². Für halogenfreie Substanzen ist auch eine Calorimeterbombe aus V_2A -Stahl geeignet, welche die teure Platinierung und den leicht abspringenden E überflüssig macht.

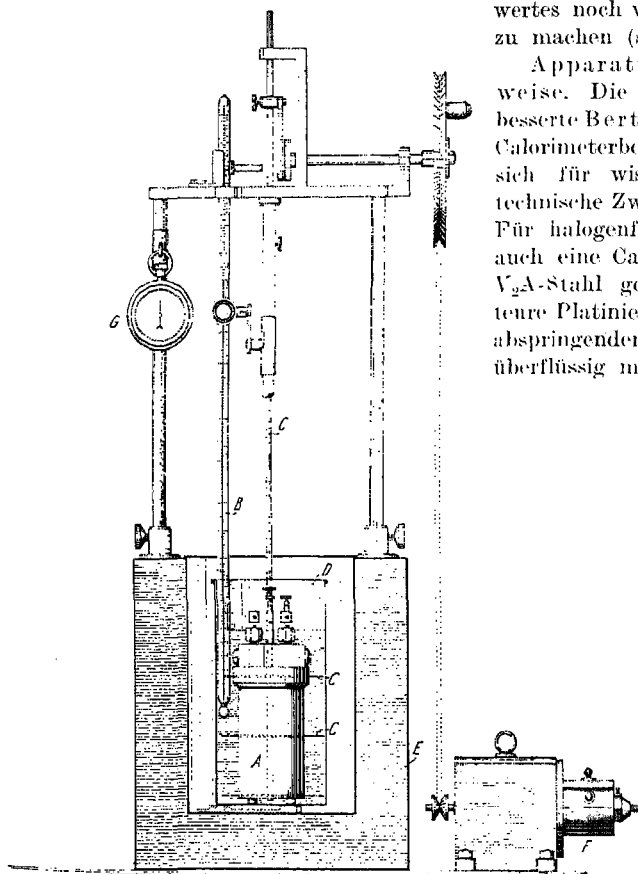


Abb. 54. Calorimeter zur Heizwertsbestimmung.

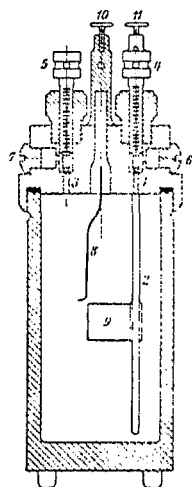


Abb. 55. Berthelot-Mahlersche Calorimeterbombe.

Eine auch gegen Halogene unempfindliche, innen mit Fe ausgekleidete, mit einer dünnen Schicht von Bromsilber überzogene wird von W. Roth — auch in wesentlich kleinerer Form als Mikrobombe — empfohlen³.

¹ Lieferant: Jul. Peters, Berlin NW, Stromstr. 39.

² Siehe z. B. F. W. Hinrichsen u. S. Taczak: Mitt. M.P.A. 30, 456 (1912) u. 32, 291 (1914); vgl. auch Hinrichsen: Das Materialprüfungswesen, 388. Aufhäuser in Berl-Lunge, 8. Aufl., Bd. 2, S. 18. 1931.

³ W. Roth: Brennstoff-Chem. 4, 299 (1923); Lieferant: F. Hegershoff, Leipzig.

Das Calorimeter (Abb. 54) besteht aus der 280—320 ccm fassenden Verbrennungsbombe *A*, einem in 0,01⁰ geteilten Thermometer *B*, das mit der Lupe noch 0,001⁰ zu schätzen gestattet, dem Rührer *C*, dem eigentlichen Calorimetergefäß *D* und einem aus Eichenholz oder einem doppelwandigen, mit Wasser gefüllten kupfernen Kessel bestehenden Isoliermantel *E*. Die Bombe (Abb. 55) besteht aus einem vernickelten, innen emaillierten, mit fest verschraubbarem Deckel versehenen Stahlgefäß. Der Deckel trägt in der Mitte eine Verstärkungsleiste, durch welche die Gaszu- und -ableitungskanäle gelegt sind. Den Kanal 1, fortgesetzt durch das fast bis auf den Boden reichende Platinrohr 2, benutzt man zum Einleiten des Sauerstoffs, den Kanal 3 zum Ableiten der Verbrennungsgase nach vollendeter Verbrennung. Aufhäuser empfiehlt, nur ein Ventil für beide Operationen zu benutzen und das zweite in Reserve zu halten. Beide Kanäle sind durch die Ventilschrauben 4 und 5 verschließbar; zu festes Schließen der Ventile bewirkt leicht Undichtwerden derselben. Das Ventil, der empfindlichste Teil der Bombe, soll nach Aufhäuser mittels des beigegebenen kurzen Ventilstifts nur so weit zuge dreht werden, daß es eben schließt. Will man die in der Bombe befindliche Luft austreiben, so öffnet man beim Einleiten des einer Sauerstoffflasche zu entnehmenden Sauerstoffs einen Augenblick die zweite Ventilschraube 5. Bevor man die Bombe in das Wassergefäß stellt, sind die seitlichen Leitungskanäle im Deckel durch die Schrauben 6 und 7 zu schließen. Durch die Mitte des Deckels führt der isolierte Platin- oder starke Nickel-Poldraht 8; über sein unteres Ende wird der Zünddraht geschlungen, der andererseits die im Platin- oder Quarzkästchen 9 befindliche Substanz und das Rohr 2 berührt. 10 und 11 sind kleine Schrauben zum Festklemmen des elektrischen Leitungsdrahtes.

Zum Zünden benutzt man entweder einen 5—6 cm langen und 0,1 mm starken Eisendraht, der genau abzuwägen ist, da er zu Eisenoxyd mitverbrennt, oder besser einen 0,1 mm starken Platin- oder Nickeldraht, bei dessen Benutzung die für den Eisendraht anzubringende Korrektur fortfällt, da er nur in der Mitte durchschmilzt, aber nicht verbrennt¹. Man füllt etwa 5 ccm Wasser (auf 0,1 g gewogen) in die Bombe, setzt dann das mit der genau gewogenen Ölmenge (etwa 1 g) beschickte Platinkästchen mit dem in das Öl tauchenden Zünddraht an seine Stelle, verschließt die Bombe und leitet aus einem käuflichen Stahlzylinder — zweckmäßig unter Benutzung eines Hochdruckreduzierventils² — Sauerstoff³ ein, bis der Druck in der Bombe 25 at beträgt.

Man setzt die Bombe in das Calorimetergefäß, das mit einer gewogenen Menge (2000—2200 g) Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist, und wählt die Temperatur des Wassers zweckmäßig so, daß die nach der Verbrennung erhaltene Temperatur etwa so viel über der Zimmertemperatur liegt wie vorher darunter.

Nachdem die Bombe einige Minuten im Calorimeter gestanden hat, wird das durch Elektromotor *F* oder Wasserturbine betriebene Rührwerk in Gang gesetzt (etwa 60 Umdrehungen der Exzenterseibe in 1 Minute) und die Temperatur jede Minute unter leichtem Klopfen des Thermometers mit einem Holzstäbchen zur Überwindung der Trägheit des Quecksilberfadens abgelesen. Wenn die Temperatur konstant ist oder die Temperaturschwankungen während 9 min⁴ konstant sind (sog. Vorversuch), wird der elektrische Strom geschlossen. Man benutzt hierzu entweder 2 hintereinander geschaltete Akkumulatoren oder den durch 3—4 parallel geschaltete Kohlenfadenlampen gedrosselten Strom der Lichtleitung von 110 bis 220 Volt. Im Moment der Zündung leuchten die Kohlenfäden blitzartig auf, um gleich beim Durchbrennen des Zünddrahts zu verlöschen, so daß man mittels dieser Lampen die Zündung, aber auch Kurzschluß und Isolationsfehler kontrollieren kann. Der ins Glühen geratene Zünddraht leitet alsbald die Verbrennung ein, welche in der Atmosphäre des komprimierten Sauerstoffs vollständig ist. Das

¹ Nach W. Steuer: Brennstoff-Chem. 7, 376 (1926), ist Eisendraht nicht zu empfehlen, vgl. S. 84, Fußnote 2, vielmehr ist Nickeldraht der geeignetste Ersatz für Platin.

² Siehe z. B. L. Stuckert u. M. Enderli: Ztschr. Elektrochem. 19, 572 (1913), u. Chem.-Ztg. 37, 1288 (1913).

³ Linde-Sauerstoff, dagegen kein Elektrolytsauerstoff, der wegen Wasserstoffgehalts unbrauchbar ist (vgl. Steuer, l. c.).

⁴ Nach dem DIN-Blatt dauern Vor- und Nachversuch nur etwa je 6 min.

Thermometer, das wie im Vorversuch von Minute zu Minute unter beständigem Klopfen abgelesen wird, beginnt nun sehr schnell zu steigen (Hauptversuch). Das 3—4 Minuten nach erfolgter Zündung eintretende Temperaturmaximum wird dann genau abgelesen, wonach die abfallende Temperatur noch 9 min lang beobachtet wird (Nachversuch).

Die bei der Verbrennung entstehende Wassermenge, deren Kenntnis zur Berechnung des unteren Heizwertes erforderlich ist, kann direkt im Anschluß an die calorimetrische Bestimmung festgestellt werden. Zu diesem Zwecke verbindet man Kanal 3 der Bombe mit einem genau gewogenen Chlorcalciumrohr *e*, drückt nach vorsichtigem Öffnen der Ventilschraube *5* durch Kanal 2 einen Strom durch die Türe *b* scharf getrockneter Luft durch die Bombe, die in einem Heißluft- oder Ölbad *c* auf 105° erwärmt wird (Abb. 56), und bestimmt die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres.

Statt das Wasser in dieser Weise zu bestimmen, kann man es auch unmittelbar in der Bombe mittels P_2O_5 oder $Al(OH)_3$ absorbieren¹.

Zu diesem Zweck füllt man ein 5 cm hohes zylindrisches Körbchen aus feinem Nickeldrahtnetz, dessen Boden und Seitenwände zum Schutz gegen Herausfallen des Absorptionsmittels mit Asbest ausgekleidet sind, mit $Al(OH)_3$ oder besser mit P_2O_5 , setzt einen Deckel, ebenfalls aus Nickeldrahtnetz, auf

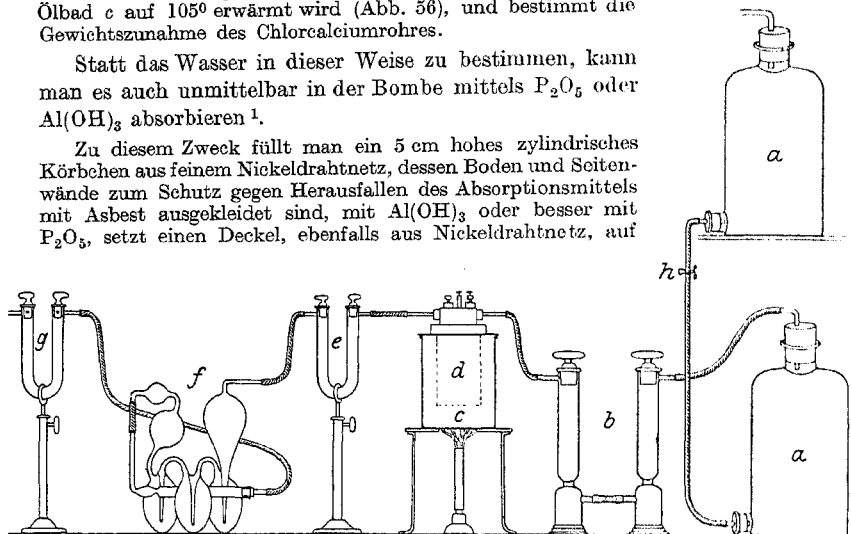


Abb. 56. Apparatur zur Wasserbestimmung nach dem calorimetrischen Versuch.

und wägt das Körbchen in einem größeren Wägegase (um Wasseranziehung während der Wägung zu verhindern).

Sobald alles zur Heizwertbestimmung vorbereitet ist, setzt man den gewogenen Drahtkorb mittels eines Gestells aus 2 mm starkem Nickeldraht in die Bombe und schraubt schnell den Deckel auf; dabei muß man vermeiden, daß die Absorptionsmittel nennenswerte Mengen Feuchtigkeit aus der Atmosphäre aufnehmen. Nach der Verbrennung wird die Bombe bei P_2O_5 auf 1 h, bei $Al(OH)_3$ auf 3 h in ein siedendes Wasserbad hineingestellt; darauf läßt man sie abkühlen, trocknet sie sorgfältig, läßt den Überdruck heraus, schraubt den Deckel ab und wägt das Absorptionsgefäß wieder im Wägegase. Es ist ratsam, die Gewichte schon vorher auf die Waage zu legen, damit die Wägung möglichst schnell erfolgen kann.

Trotz der scheinbar größeren Umständlichkeit der Arbeitsweise dürfte es sich aber meist empfehlen, das bei der Verbrennung des Öl Wasser in einer gesonderten Probe (etwa 0,2 g) mittels der üblichen schen Elementaranalyse zu bestimmen.

Nach Öffnung der Bombe werden etwa nicht verbrannte Teile des gesammelt und gewogen; das gefundene Gewicht wird für die Berechnung des Heizwertes (s. u.) von dem ursprünglichen Gewicht des Drahtes abgezogen.

Liegt zur Untersuchung ein sehr flüchtiges Öl vor, das sich in dem offenen Platinkästchen infolge rascher Verdunstung nicht exakt abwägen läßt, so füllt man

¹ W. Steuer: Brennstoff-Chem. 7, 379 (1926).

es in eine gewogene Gelatinekapsel („Capsula operculata“) ein, deren Verbrennungswärme man vorher bestimmt hat¹, und verbrennt es mit der Kapsel zusammen, indem man den Zünddraht um diese mehrfach herumwindet. Bei der Berechnung des Heizwertes ist die der Gelatine entstammende Wärmemenge natürlich von dem Ergebnis abzuziehen.

Berechnung.

Der Wasserwert des Calorimeters² wird für jede Apparaturs besonders experimentell durch empirische Eichung bestimmt, und zwar durch Verbrennung einer gewogenen Menge einer chemisch reinen Substanz, deren Verbrennungswärme bekannt ist³, z. B. Benzoesäure (6324 cal/g), Rohrzucker (3949 cal/g) oder Naphthalin (9617 cal/g).

Beispiel⁴:

Einwaage (Benzoesäure)	0,8200 g
Verbrannter Zünddraht (= Einwaage, abzüglich der unverbrannt gebliebenen Teile des Drahtes)	0,0190 „
Durch Benzoesäure erzeugte Wärmemenge	$6324 \cdot 0,82 = 5185,7$ cal
Durch Eisendraht erzeugte Wärmemenge	$1600 \cdot 0,019 = 30,4$ „
Erzeugte Wärmemenge insgesamt	5216,1 cal
Gewicht des Wassers im Calorimetergefäß	2000 g
Beobachtete Temperaturerhöhung des Calorimeterwassers	2,201°
Korrektion wegen Wärmeaustauschs (u') ⁵	+ 0,009°
Korrigierte Temperaturerhöhung	2,210°
Mithin Wärmekapazität des mit 2000 g Wasser gefüllten Calorimeters	$5216,1 : 2,210 = 2360$ cal/Grad
Wärmekapazität der Wasserfüllung	2000 „
Demnach Wärmekapazität des Calorimeters selbst (Wasserwert)	360 cal/Grad

Berichtigung wegen Wärmeaustausches. Die beobachtete Temperaturerhöhung des Calorimeterwassers bedarf wegen des Wärmeaustausches des Calorimeters mit seiner Umgebung einer Korrektur (u'). Ist

- u_1 die Anfangstemperatur beim Hauptversuch,
- u_2 die Endtemperatur beim Hauptversuch,
- Δ_1 die mittlere minutliche Änderung des Thermometerstandes im Vorversuch (arithmetisches Mittel der 9 Temperaturdifferenzen),
- Δ_2 der gleiche Wert im Nachversuch,
- a eine von der Größe des Apparates usw. abhängige Konstante (Abkühlungskonstante des ganzen Calorimeters),

dann ist die „berechnete Außentemperatur“ am Umfang des Calorimeters während der calorimetrischen Messung $u_0 = (\Delta_2 \cdot u_1 + \Delta_1 \cdot u_2) / (\Delta_1 + \Delta_2)$ und die „Abkühlungskonstante“ $a = (\Delta_1 + \Delta_2) / (u_2 - u_1)$.

¹ Sie betrug z. B. in einem Fall 4464 cal.

² Nach dem DIN-Blatt 3716 soll der Wasserwert des (mit Wasser gefüllten) Isoliermantels mindestens fünfmal so groß sein wie derjenige des Calorimetergefäßes einschließlich Bombe und Wasserfüllung (5 ccm).

³ Henning: Ztschr. physikal. Chem. 97, 467 (1921). Seit 1922 ist als Eichsubstanz international nur Benzoesäure zugelassen, deren Verbrennungswärme zu 6324 cal₁₅/g (in Luft gewogen) angenommen wurde; s. Landolt-Börnstein: Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl., 1586. In der P.T.R. werden die Calorimeter durch Zuführung einer bekannten Menge elektrischer Energie und Messung der hierbei auftretenden Temperaturerhöhung geeicht.

⁴ Die praktische Ausföhrung der Eichung ist dieselbe wie bei der eigentlichen Heizwertbestimmung.

⁵ Siehe die hier unmittelbar folgenden Erläuterungen.

Nach Mecklenburg bestimmt man die Differenzen der einzelnen im Hauptversuch minutlich festgestellten Temperaturen gegenüber der berechneten Außentemperatur (u_0) und berechnet das arithmetische Mittel je zweier aufeinanderfolgender Temperaturdifferenzen¹. Die Summe aller dieser arithmetischen Mittel (s), mit der oben erwähnten Abkühlungskonstante a multipliziert, ergibt die Korrektionsgröße u' , welche zu der beobachteten Temperaturerhöhung ($u_2 - u_1$) zu addieren ist.

Weitere Korrekturen. Die gesamte bei der Verbrennung eines Öles im Calorimeter erzeugte Wärmemenge ergibt sich aus der berichtigten Temperaturerhöhung ($u_2 - u_1 + u'$), multipliziert mit der Wärmekapazität des mit Wasser gefüllten Calorimeters.

Hiervon sind abzuziehen:

1. Die beim Verbrennen des Eisendrahtes freigewordene Wärmemenge, die gewöhnlich mit 1600 cal pro g verbrannten Eisens (das sind bei ganz dünnem Zünddraht 2,4—2,6 cal pro cm) in Ansatz gebracht wird².

2. Die bei der Bildung von verdünnter H_2SO_4 aus SO_2 frei gewordene Wärmemenge, da der Heizwert stets auf gasförmiges SO_2 bezogen wird, während in der Bombe verdünnte H_2SO_4 gebildet wird. Um die Menge dieser letzteren zu bestimmen, spült man die Bombe quantitativ mit heißem Wasser aus und titriert die wässrige Lösung nach dem Erkalten unter Anwendung von Methylorange mit 0,1-n KOH. Für jeden Kubikzentimeter Lauge sind 3,6 cal von der gesamten Wärmemenge abzuziehen (entsprechend 732,7 cal pro g H_2SO_4 oder 22,5 cal/g für jedes Prozent S im Brennstoff). Zur genaueren Bestimmung der bei der Verbrennung gebildeten Schwefelsäure empfiehlt es sich, diese in bekannter Weise durch Füllen mit Bariumchlorid gewichtsanalytisch zu bestimmen, da sich infolge der zur vollständigen Verbrennung des Schwefels erforderlichen Anwesenheit von Luftstickstoff in der Bombe stets — auch bei stickstofffreiem Öl — etwas Salpetersäure bildet, die bei dem titrimetrischen Verfahren fälschlicherweise mitbestimmt wird. Der hierdurch verursachte Fehler fällt zwar bei der Ermittlung des in Rede stehenden Wärmeabzugs nicht merklich ins Gewicht³, wohl aber kommt er in Betracht, wenn es sich um die Elementaranalyse eines Öles handelt und sein Schwefelgehalt durch Verbrennung in der calorimetrischen Bombe bestimmt werden soll (vgl. S. 103)⁴.

3. Die Verdampfungswärme des bei der Verbrennung gebildeten bzw. im Brennstoff enthaltenen Wassers (s. o.)

Berechnungsbeispiel.

Als Beispiel für die Berechnungsweise und für eine übersichtliche Zusammenstellung aller — teils beobachteter, teil berechneter — Werte diene die im folgenden mitgeteilte Bestimmung des Heizwertes eines Treiböles (s. Tabelle 17, S. 86).

Gewicht des angewandten Öles (Einwaage)	e	1,0164 g
Gewicht des Eisendrahts, soweit dieser verbrannte	z	0,0139 „
Gewicht des Wassers im Calorimetergefäß	a	2000 g
Wasserwert der Bombe	b	328 cal/Grad
Wärmekapazität ($a + b$)	w	2328 cal/Grad

¹ Da die arithmetischen Mittel dann alle addiert werden, führt man zweckmäßig die Division durch 2 nicht an den einzelnen Summanden, sondern erst an der Summe aus.

² Dieser Wert ist nach Steuer: Brennstoff-Chem. 7, 376 (1926), ungenau (zu hoch), da er für die Verbrennung von Fe zu Fe_2O_3 gilt, während das Eisen zum Teil nur zu FeO verbrennt.

³ Die Bildungswärme der verdünnten Salpetersäure aus N_2 , O_2 und H_2O beträgt nach Thomsen: Thermochem. Unters. 2, 199 (1882), 14,91 kcal/Mol, daher 1,49 cal pro cem 0,1-n Lösung. Nach Aufhäuser, l. c., entstehen bei einer wie oben durchgeführten Heizwertbestimmung etwa 3—5 cem 0,1-n HNO_3 ; die Korrektion ist also minimal.

⁴ Steuer: Brennstoff-Chem. 7, 379 (1926), empfiehlt die Korrekturen für Bildung von H_2SO_4 und HNO_3 , die klein und ganz unsicher seien, überhaupt nicht anzubringen.

Wärmetechnische Prüfungen.

Beobachteter Temperaturanstieg ($u_2 - u_1$) . .		4,529 ⁰
Korrektion wegen des Wärmeaustausches . . u'		0,030 ⁰
Korrigierte Temperaturerhöhung. . $u_2 - u_1 + u'$		4,559 ⁰
Erzeugte Wärmemenge $w(u_2 - u_1 + u')$		10613,4 cal
Abzug für Zünddraht $z \cdot 1600$	22,2 ₄	} Summe der Abzüge — 57,4 cal
Abzug wegen Umwandlung der schwefligen Säure in verd. Schwefelsäure ¹ $n_8 \cdot 3,6$	35,1 ₇	
Verbrennungswärme von e g der Probe . . . v_e		10556,0 cal
„ „ „ „ 1 g „ „		
(„oberer Heizwert“) $v = v_e/e$		10385,7 cal
Abzug für Wasserverdampfung ² % $H_2O \cdot 5,85$		616,9 „
Heizwert von 1 g der Probe („unterer Heizwert“)		9,8 cal

Nach den Vorschriften der A.S.T.M.³ ist bei der Heizwertbestimmung noch besonders auf folgende Punkte zu achten:

1. Zur Erzielung eines regelmäßigen Temperatúrausgleichs im Calorimeterwasser muß der Rührer schnell genug und ganz gleichmäßig laufen, darf aber andererseits nicht so schnell gehen, daß die Reibungswärme die Temperatur des Wassers merklich erhöht. Letzteres ist der Fall, wenn die zunächst mit der Zimmertemperatur vollständig ausgeglichene Temperatur des Wassers durch 10 min langes Rühren um mehr als 0,01⁰ steigt. Zur Vermeidung einer Wärmeübertragung durch den Rührer nach außen wird die Isolierung der im Calorimeter befindlichen Teile des Rührers gegen die außen befindlichen durch schlechte Wärmeleiter, z. B. durch Hartgummi, empfohlen.

2. Der zur Verbrennung benutzte Sauerstoff soll wenigstens 5% Stickstoff enthalten, damit eine vollständige Verbrennung des Schwefels (durch die gebildeten Stickoxyde) sichergestellt wird. Für jedes Gramm Substanz (Heizöl) soll die Bombe mindestens 5 g Sauerstoff enthalten. Der Sauerstoff ist mit Feuchtigkeit zu sättigen dadurch, daß vor dem Versuch etwa 0,5 ccm Wasser in die Bombe gefüllt werden. Je nach der Größe der Bombe ist der Sauerstoffdruck zu bemessen, und zwar

bei einem	auf
Fassungsvermögen der Bombe	mindestens
von 300—350 ccm	40 at
„ 350—400 „	35 „
„ 400—450 „	30 „
„ 450—500 „	27,5 „
über 500	25 „

3. Der Zündstrom soll nicht mehr als 12 Volt Spannung haben, da sich andernfalls unter Umständen ein Flammenbogen bilden kann. Aus diesem Grunde empfiehlt sich die Einschaltung eines Amperemeters (oder der oben erwähnten Glühbirnen), damit die Unterbrechung des Zündstroms nach Verbrennen bzw. Durchschmelzen des Zünddrahtes zu erkennen ist.

4. Wiederholungsversuche dürfen beim gleichen Beobachter um höchstens 0,3%, bei verschiedenen Beobachtern um höchstens 0,5% differieren.

A. Eucken und L. Meyer⁴ schlagen ein vereinfachtes Calorimeter vor, in welchem sehr kleine Substanzmengen (z. B. 40 mg, die mit Kieselgur gemischt werden) mit Sauerstoff von nur einer Atmosphäre verbrannt werden. Die ganze Bestimmung soll nur 10—12 Minuten dauern. Eine Nachprüfung des Apparates von anderer Seite bleibt abzuwarten.

¹ Es wurden 9,7 ccm 0,1-n KOH verbraucht: $n_8 = 9,7$.

² Die Liebigische Elementaranalyse ergab (86,2% C und) 105,4% H_2O .

³ Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 242.

⁴ A. Eucken u. L. Meyer: Chemische Fabrik 1, 177, 195 (1928).

Tabelle 17. Zahlenbeispiel für die Ermittlung des Heizwertes.

Minuten	Vorversuch		Hauptversuch	Berechnung des für die „Korrektion wegen Wärmeaustausches“ notwendigen Korrekturfaktors s		Nachversuch	
	Thermometerablesungen °C	Minutielle Änderung des Thermometerstandes °C	Thermometerablesungen °C	Differenzen der einzelnen Temperaturen des Hauptversuchs gegenüber der berechneten Außentemperatur (u_0) °C	Berechnung der Summe der arithm. Mittel je zweier aufeinander folgender Differenzen	Thermometerablesungen °C	Minutielle Änderung des Thermometerstandes °C
0	18,209	—	18,251 (u_1)	— 1,478	— 1,057	u_2 22,780	—
1	18,211	0,002	20,150	+ 0,421	+ 2,772	22,774	0,006
2	18,216	0,005	22,080	+ 2,351	+ 5,272	22,765	0,009
3	18,220	0,004	22,650	+ 2,921	+ 5,960	22,755	0,010
4	18,227	0,007	22,768	+ 3,039	+ 6,090	22,744	0,011
5	18,231	0,004	22,780 (u_2)	+ 3,051		22,734	0,010
6	18,235	0,004			20,094	22,723	0,011
7	18,241	0,006	$u_2 - u_1 = 4,529$		— 1,057	22,713	0,010
8	18,247	0,006			19,037 : 2 =	22,703	0,010
9	u_1 18,251	0,004			9,519 (s)	22,693	0,010
		$\Delta_1 = 0,0047$					$\Delta_2 = 0,0097$

$$\text{Berechnete Außentemperatur: } u_0 = \frac{\Delta_2 \cdot u_1 + \Delta_1 \cdot u_2}{\Delta_1 + \Delta_2} = 19,729 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

$$\text{Abkühlungskonstante des Apparates: } a = \frac{1}{u_2 - u_1} (J_1 + J_2) = 0,0032 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

$$\text{Korrektion wegen Wärmeaustausches: } u' = a \cdot s = 0,03 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

12. Optische Prüfungen.

a) Farbe.

Colorimetrische Bestimmung s. S. 231 und 320.

b) Lichtbrechung (Refraktion).

Der Brechungsexponent n (auch Brechungsquotient, -koeffizient, -index genannt) eines Stoffes stellt das Verhältnis der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum zu derjenigen in dem betreffenden Stoffe dar. Da n sowohl von der Wellenlänge (bzw. Schwingungszahl) des Lichtes wie von der Versuchstemperatur abhängt, sind diese beiden Faktoren anzugeben, z. B. n_D^{20} .

Der Brechungsexponent nimmt, wie das spezifische Gewicht, mit steigender Temperatur ab, und zwar in der Weise, daß die „spezifische Refraktion“ $(n - 1)/d$ (Gladstone und Dale) bzw. $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)d$ (Lorenz und Lorentz) bei Temperaturänderungen konstant bleibt¹. Bei Mineralölen, Fetten u. dgl. beträgt die Abnahme von n_D zwischen 0 und 100° durchschnittlich 0,0004 pro Grad. Das Produkt aus spezifischer Refraktion R und Mol.-Gew. M (bei chemischen Individuen), die Molekularrefraktion, kann durch Addition der Refraktionsäquivalente für die einzelnen Atome und ihre Bindungsarten berechnet werden. Die wichtigsten Äquivalente (für die Lorenz-Lorentzsche Formel) zeigt Tabelle 18.

Tabelle 18. Refraktionsäquivalente für n_D^* .

Atom bzw. Bindungsart	Refraktions-äquivalent	Atom bzw. Bindungsart	Refraktions-äquivalent
C	2,418	O'' (Carbonylsauerstoff) .	2,211
H	1,100	O < (Äthersauerstoff) . .	1,643
Cl (an Alkyl gebunden) . .	5,967	O' (Hydroxylsauerstoff) .	1,525
Br („ „ „ „) . .	8,865	F (C:C-Doppelbindung) .	1,733
J („ „ „ „) . .	13,900	F (C:C-Dreifachbindung) .	2,398

Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen zeigen eine Erhöhung (Exaltation) der Mol.-Refraktion gegenüber dem aus den Äquivalenten berechneten Wert, was für Konstitutionsbestimmungen besonders wichtig ist (vgl. Elaeostearinsäure, S. 629). Für eingehendere theoretische Erläuterungen sei auf physikalische oder physikochemische Lehrbücher verwiesen.

Die Bestimmung von n dient bei Fetten und Wachsen sowie besonders bei Fettsäureindividuen, reinen Kohlenwasserstoffen u. dgl. zur raschen Identitäts- oder Reinheitskontrolle (s. Tabelle 28, S. 132 und Tabelle 172 f., S. 786), in der Mineralölanalyse zur Prüfung von Treibstoffen und Lösungsmitteln (Benzin, Benzol, Terpentinöl usw., s. S. 190), zum Nachweis von Harzöl in Mineralschmieröl und umgekehrt (S. 338) und besonders zum Nachweis von Paraffinzusätzen in Ceresin (S. 475).

¹ n und d sind auf gleiche Temperatur zu beziehen.

* Nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 985, Tabelle 184.

Bestimmung.

α) Refraktometer von Abbe¹. Dieses Instrument (Abb. 57) ist infolge seines großen Meßbereichs ($n = 1,3-1,7$), der geringen erforderlichen Substanzmenge und der bequemen Temperierbarkeit der Prismen durch einen Wasser- bzw. Dampfstrom² von allgemeinsten Anwendbarkeit. Man mißt auf dem Apparat den Grenzwinkel der totalen Reflexion bei streifendem Lichteintritt, dessen — auf dem Teilkreis verzeichneter — Sinus unmittel-

bar den Brechungs-exponenten angibt. Ein besonderer Vorzug des Apparates liegt in der Möglichkeit, die Dispersion durch eine Kompensationseinrichtung aufzuheben und den Brechungs-exponenten für Natriumlicht bei hellem Tageslicht zu bestimmen. Hierdurch wird die Bestimmung gegenüber dem Arbeiten im verdunkelten Raum sehr verschärft und erleichtert. Natürlich kann man daneben, ohne Benutzung des Kompensators, auch Refractionen bei beliebigem, einfarbigem Licht bestimmen.

Man klappt die untere Prismenhälfte nach Öffnung des Verschlusses herunter und reinigt beide Prismen mit Watte oder weicher Leinwand und Äther, wobei wegen der weichen Beschaffenheit des oberen Prismas besondere Vorsicht geboten ist. Nachdem man das Instrument auf die gewünschte Temperatur eingestellt hat, bringt man einige Tropfen³ des zu untersuchenden Stoffes auf die Fläche des festen Prismas, klappt das zweite Prisma

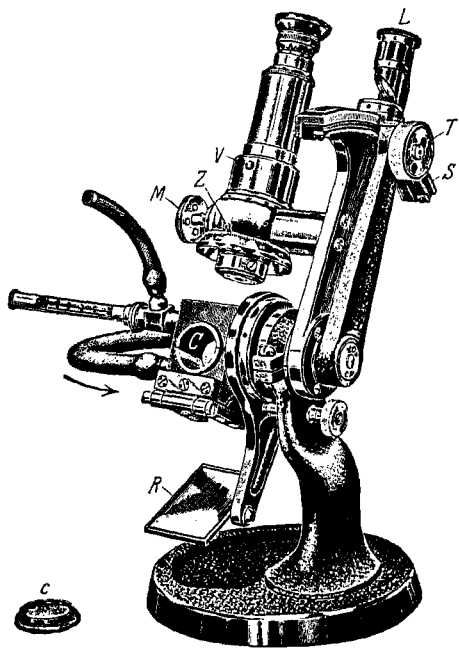


Abb. 57. Refraktometer von Abbe.

wieder herauf und befestigt es durch Drehen des Verschlussgriffes. Der Beleuchtungsspiegel wird in die richtige Lage gebracht und das Fernrohr auf das Fadenkreuz eingestellt. Hierauf bewegt man die Triebsschraube *T*, bis die untere Hälfte des Gesichtsfeldes bis zum Schnittpunkt des Fadenkreuzes dunkel erscheint. Die bei Verwendung von Tages- oder nicht monochromatischem Lampenlicht auftretenden farbigen Ränder bringt man durch Drehen der Kompensator-Triebsschraube *M* zum Verschwinden, wodurch man die Grenzlinie zwischen hell und dunkel scharf einstellen kann.

Die Ablesung am Teilkreis *S* mit Hilfe der Lupe *L* ergibt unmittelbar den Brechungs-exponenten des Stoffes für das Licht der D-Linie bzw. das etwa benutzte andersfarbige Licht bei der Versuchstemperatur.

¹ Hersteller: Carl Zeiss, Jena.

² Eine praktische Einrichtung zur Erzeugung eines konstant temperierten Wasserstromes ist in der jedem Instrument beigegebenen Gebrauchsanweisung beschrieben.

³ Es ist möglichst so viel Substanz anzuwenden, daß der Raum zwischen den beiden Prismen vollständig damit ausgefüllt wird. Bei Gegenwart von Luftblasen in diesem Raum entstehen keine scharfen Bilder.

Bei besonders dunklen Ölen, bei welchen die Messung im durchfallenden Licht kein scharfes Bild ergibt, führt man die Bestimmung im reflektierten Licht aus. Hierzu entfernt man, wie aus der Abb. 57 ersichtlich, den Verschlussdeckel c von dem Fenster C und beleuchtet dieses mit möglichst hellem Licht, während der Spiegel R umgedreht wird. Das Instrument ist dann so einzustellen, daß die obere Hälfte des Gesichtsfeldes dunkler erscheint. Die Helligkeitsunterschiede sind nur schwach; die Grenzlinie ist jedoch beim Bewegen der Triebsschraube deutlich genug zu erkennen, daß die dritte Dezimale des Brechungsindex mit Sicherheit abgelesen werden kann.

Dispersion. Man liest an der Marke Z diejenige Stellung der Teiltrommel ab, bei welcher der farbige Saum an der Grenzlinie von Licht und Schatten vollständig verschwunden ist. Aus der so erhaltenen Zahl z kann mit Hilfe einer dem Instrument beigegebenen Dispersionstafel die Dispersion $n_F - n_C$ berechnet werden.

Durch Verbindung dieser Zahl mit dem Wert n_D kann man die sog. „mittlere Dispersion“ $(n_F - n_C)/(n_D - 1)$ oder — da sich hierbei sehr kleine, wenig anschauliche Zahlen ergeben — besser den reziproken Wert, die Abbesche Zahl $(n_D - 1)/(n_F - n_C)$ berechnen. Bei manchen Fetten, z. B. chinesischem Holzöl, hat diese Abbesche Zahl bereits einen gewissen analytischen Wert (S. 751), bei Mineralölen fehlen bisher umfangreichere experimentelle Unterlagen, welche erst eine analytische Auswertung der Dispersionsbestimmung ermöglichen würden¹.

Beim Wegstellen des sogleich nach Benutzung gereinigten Refraktometers ist ein Stück Filtrierpapier zwischen die Prismenflächen zu legen.

Prüfung des Refraktometers auf richtige Einstellung. Die Stellung auf dem Teilkreise der Marke ist richtig, wenn destilliertes Wasser bei 18° im Mittel aus mehreren Ablesungen $n_D = 1,3330$ sowie das dem Apparat beigegebene Normalplättchen seinen richtigen Exponenten ergibt. Zwecks etwa notwendig werdender Neujustierung stellt man, während das Justierplättchen auf das feste Prisma aufgelegt ist, den Index genau auf den in dem Plättchen eingravierten Wert n_D ein, setzt dann den Uhrschlüssel auf den kleinen Vierkant V und dreht so lange, bis die Grenzlinie durch den Schnittpunkt des Fadenkreuzes läuft. Schließlich prüft man die neue Justierung mehrmals mit dem Justierplättchen und mit destilliertem Wasser.

β) Das Zeissche Butterrefraktometer (Abb. 58) ist dem Abbeschen Refraktometer in der Konstruktion der heizbaren Prismen sehr ähnlich, hat jedoch, seinem Spezialzweck entsprechend, einen viel kleineren Meßbereich (1,4179–1,4922), so daß z. B. chinesisches Holzöl, viele Mineralöle, Harzöle, Benzol u. dgl. ($n_D^{20} > 1,5$) bei gewöhnlicher Temperatur nicht geprüft werden können. In vielen Fällen kann man sich aber durch Ausführung der Messung bei höherer Temperatur helfen, da z. B. durch Steigerung der Temperatur von 20 auf 100° bei den meisten Ölen n_D um etwa $80 \cdot 0,0004 = 0,032$ kleiner wird und dadurch meist noch in den Meßbereich des Instruments fällt. Ein Nachteil gegenüber dem Abbe-Refraktometer ist das Fehlen einer regulierbaren Kompensationseinrichtung für die Dispersion. Das Instrument ist so eingerichtet, daß die Dispersion des reinen Butterfettes (bei Verwendung von weißem Licht) gerade aufgehoben wird

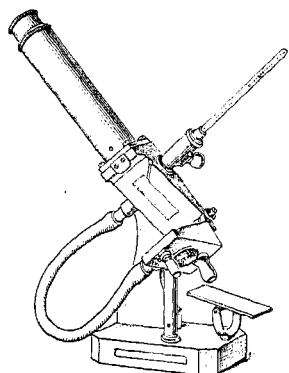


Abb. 58. Butterrefraktometer von Zeiss.

¹ Vgl. F. Löwe: Optische Messungen des Chemikers und Mediziners, S. 86 f. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1925; Darmois: Compt. rend. Acad. Sci. 171, 952 (1920); E. Eichwald: Mineralöle, S. 137. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1925.

und die Brechung für die D-Linie direkt bestimmt werden kann; bei allen Ölen mit anderer Dispersion muß aber Na-Licht benutzt werden. (Über das Auftreten farbiger Ränder bei der Butteruntersuchung vgl. S. 816.)

Die Lichtbrechung wird nicht als Brechungsexponent an einem Teilkreis abgelesen, sondern es wird nur die für die verschiedenen Substanzen wechselnde und charakteristische Lage der Grenze zwischen dem hellen und dem dunklen Teile des Gesichtsfeldes auf einer in dem Fernrohr befindlichen empirischen, von -5 bis $+105$ eingeteilten Okularskala abgelesen. Aus Tabelle 19 sind die den Skalenteilen entsprechenden Werte des Brechungsexponenten n_D zu entnehmen.

Tabelle 19. Umrechnung von Skalenteilen in Brechungsexponenten.

Skalen- teile	n_D	Skalen- teile	n_D	Skalen- teile	n_D	Skalen- teile	n_D	Skalen- teile	n_D
— 5	1,4179	18	1,4362	41	1,4531	64	1,4685	87	1,4824
— 4	1,4188	19	1,4370	42	1,4538	65	1,4691	88	1,4829
— 3	1,4196	20	1,4377	43	1,4545	66	1,4698	89	1,4835
— 2	1,4204	21	1,4385	44	1,4552	67	1,4704	90	1,4840
— 1	1,4212	22	1,4392	45	1,4559	68	1,4710	91	1,4846
0	1,4220	23	1,4400	46	1,4566	69	1,4717	92	1,4851
1	1,4228	24	1,4408	47	1,4573	70	1,4723	93	1,4857
2	1,4236	25	1,4415	48	1,4580	71	1,4729	94	1,4862
3	1,4244	26	1,4423	49	1,4587	72	1,4736	95	1,4868
4	1,4252	27	1,4430	50	1,4593	73	1,4742	96	1,4873
5	1,4260	28	1,4438	51	1,4600	74	1,4748	97	1,4879
6	1,4268	29	1,4445	52	1,4607	75	1,4754	98	1,4884
7	1,4276	30	1,4452	53	1,4613	76	1,4760	99	1,4890
8	1,4284	31	1,4460	54	1,4620	77	1,4766	100	1,4895
9	1,4292	32	1,4467	55	1,4626	78	1,4772	101	1,4901
10	1,4300	33	1,4474	56	1,4633	79	1,4778	102	1,4906
11	1,4308	34	1,4481	57	1,4640	80	1,4783	103	1,4912
12	1,4316	35	1,4488	58	1,4646	81	1,4789	104	1,4917
13	1,4324	36	1,4495	59	1,4653	82	1,4795	105	1,4922
14	1,4331	37	1,4502	60	1,4659	83	1,4801		
15	1,4339	38	1,4510	61	1,4666	84	1,4807		
16	1,4347	39	1,4517	62	1,4672	85	1,4812		
17	1,4354	40	1,4525	63	1,4679	86	1,4818		

c) Optische Aktivität (Polarisation).

Die meisten Mineralöle und fetten Öle sind optisch inaktiv bzw. nur hr schwach aktiv, z. B. drehen Mineralöle nach älteren Prüfungen um 0 bis $+1,2^\circ$, vereinzelt bis $+3,1^\circ$; die Drehung steigt im allgemeinen mit dem Siedepunkt. Über die Beziehungen der optischen Aktivität der Erdöle zu deren Entstehung siehe S. 150, über die optische Aktivität der Fette und Fettbestandteile S. 749. Charakteristisch hoch ist die spezifische Drehung des Terpentins (S. 610), des Kolophoniums, (Abietinsäure, S. 611) und der Harzöle¹.

Die optische Drehung wird auf dem einfachen Laurentschen Halbschattenapparat oder dem genauere und bequemere Ablesungen gestattenden Apparat von Lippich-Landolt (Abb. 59 und 60) bestimmt.

¹ Theoretische Betrachtungen über die Zurückführung der Polarisation auf eine Doppelbrechung s. W. Kuhn: Ber. 63, 190 (1930).

Eine dünne, aus einem Krystall von Kaliumdichromat geschliffene Platte *a* (oder eine 3 cm dicke Schicht gesättigter $K_2Cr_2O_7$ -Lösung) dient als Strahlenfilter; zwei doppeltbrechende Kalkspatprismen *b* dienen als Polarisator und können mit Hilfe eines Hebels in ihrer Fassung um einen kleinen Winkel zur Veränderung der Empfindlichkeit gedreht werden; dann folgen 2 Doppelprismen *d*, welche je

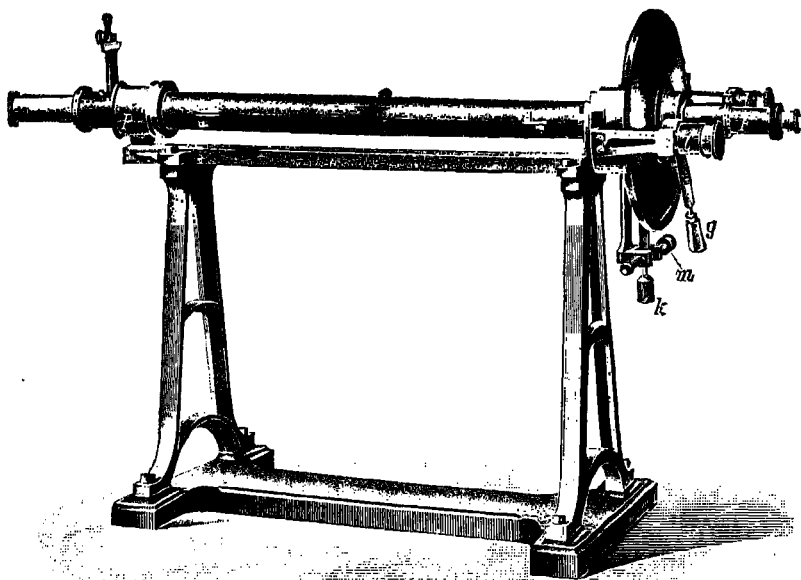


Abb. 59. Polarisationsapparat von Lippich-Landolt.

ein Drittel des Kreises bedecken und einen Spalt in der Mitte frei lassen, sowie die Flüssigkeitsröhre *d*, das Nicolsche Prisma *e* als Analysator und 4, ein kleines Fernrohr bildende Linsen *f* und *g*.

Der Analysator des Landolt-Lippichschen Apparates und die mit der Hülse desselben verbundene, in $0,25^\circ$ geteilte Kreisscheibe *D* (Abb. 59) sind dreh-

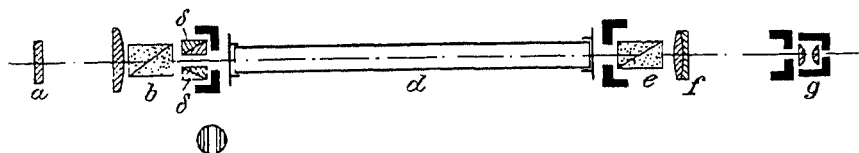


Abb. 60. Optische Einrichtung des Lippich-Landoltschen Polarisationsapparats.

bar mittels des Hebels *g* für größere Verschiebungen und mittels der Schraube *m* für feine Einstellung. Die Schraube *k* dient zum Festklemmen der Kreisscheibe *D*. Die durch die Lupen *l* zu betrachtenden Nonien ermöglichen Ablesung von $0,01^\circ$. Bei der Ablesung bestimmt man zunächst, wieviel ganze bzw. viertel Grade den Nullpunkt des Nonius passiert haben; dies seien z.B. $9\frac{3}{4}^\circ = 9,75^\circ$; der Nullpunkt des Nonius steht also zwischen diesem und dem 10. Gradstrich; den fehlenden Bruchteil dieses Viertelgrades zeigt derjenige Noniusstrich an, welcher mit irgendeinem Strich der Kreisteilung zusammenfällt; ist dies z. B. der 9. Strich, so beträgt die Drehung noch $0,09^\circ$ mehr; die Gesamtablesung beträgt mithin $9,75^\circ + 0,09^\circ = 9,84^\circ$. Als Lichtquelle dient eine am besten durch Borax (am

Magnesiastäbchen) erzeugte Natriumflamme, die z. B. bei den Apparaten der Firma Schmidt & Haensch 40 cm von der zwischen *a* und *b* (Abb. 60) befindlichen Beleuchtungslinse entfernt sein soll. Besonders intensives, für die Polarisation dunkler Flüssigkeiten geeignetes Licht erhält man mit einer Natriumnitritflamme¹, einer durch elektrolytisch zersetzte Natronlauge gefärbten Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme², sowie vor allem mit der elektrischen Natriumlampe von Zeiss³.

Füllung der Flüssigkeitsröhren. Je nach Durchsichtigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeit nimmt man längere oder kürzere, beiderseits durch planparallele Platten verschließbare Flüssigkeitsröhren, gewöhnlich 0,5-, 1- oder 2-dm-Röhre, deren Länge mittels Schublehre auf 0,1 mm genau bestimmt wird. Beim Schließen der Röhre sind Luftblasen in der für die Messung in Betracht kommenden Flüssigkeitsschicht sorgfältig zu vermeiden, was am leichtesten bei einseitig erweiterten Röhren zu erreichen ist.

Nullstellung (im verdunkelten Zimmer). Als Nullstellung gilt die Einstellung, bei welcher beide Hälften des Gesichtsfeldes gleichmäßig größte Dunkelheit zeigen (gekreuzte Nicols), da bei dieser Stellung die geringste Veränderung der Einstellung sofort deutliche Helligkeitsunterschiede der beiden Gesichtsfeldhälften bewirkt.

Ablenkungswinkel α . Die mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllte und zur Temperierung kurze Zeit in der Nähe des Apparats aufbewahrte Röhre wird nach Ermittlung der Nullstellung eingelegt. Erscheint jetzt eine Hälfte des Gesichtsfeldes dunkler als die andere, so wird der Analysator verstellt, bis das ganze Gesichtsfeld wieder gleichmäßig dunkel ist⁴ (Mittelwert aus mehreren Einstellungen). Die Größe des Drehungswinkels ergibt sich aus der Differenz der mit und ohne Flüssigkeitsrohr gefundenen Mittelwerte, und zwar zeigt eine Drehung des Analysators im Sinne des Uhrzeigers Rechtsdrehung an.

Bei dem Lippich-Apparat, der nur in einer Richtung bis $+360^\circ$ geteilt ist, ergibt sich der Wert einer Linksdrehung durch Subtraktion des abgelesenen Wertes von 360° , z. B. $+338^\circ$ entspricht -22° . Da die Einstellung sich bei Drehung um 180° nicht ändert, so ist auch $+158^\circ = -22^\circ$. Ist man im Zweifel, ob ein abgelesener Drehungswert, z. B. von $+70^\circ$ bzw. $+250^\circ$, in Wahrheit einer Rechtsdrehung von 70° oder einer Linksdrehung von 110° entspricht, so wiederholt man die Messung mit einem Rohr von der halben Länge des zuerst benutzten; im ersten Fall muß sich hierbei eine Drehung von $+35^\circ$ oder $+125^\circ$ im zweiten eine solche von $-55^\circ = +125^\circ$ oder $+305^\circ$ ergeben.

Dunkle Öle oder feste Stoffe (Cholesterin usw.) werden zur Prüfung in einem wasserhellen indifferenten Mineralöl oder in einem indifferenten Lösungsmittel wie Petroleumbenzin, Benzol usw. gelöst, wobei die Art des Lösungsmittels einen gewissen, noch nicht näher erforschten Einfluß auf die Größe der spezifischen Drehung besitzt (vgl. S. 750).

Berechnung. Ist α der abgelesene Drehungswinkel bei *l* dm Länge des Beobachtungsrohres, so wird die spezifische Drehung

1. bei unverdünnten Flüssigkeiten vom spezifischen Gewicht *d*

$$[\alpha] = \alpha/d \cdot l,$$

2. bei *p*%igen Lösungen (*p* g Substanz in 100 g Lösung vom spez. Gew. *d*)

$$[\alpha] = 100 \alpha/d \cdot p \cdot l,$$

3. bei Lösungen von der Konzentration *c*% (*c* g Substanz in 100 ccm Lösung)

$$[\alpha] = 100 \alpha/c \cdot l.$$

13. Elektrische Prüfungen.

Bei Mineralölen haben bisher folgende elektrische Eigenschaften Beachtung gefunden: Leitfähigkeit (bei Waschbenzinen, Isolierölen und Schmiermitteln für Gleitkontakte), Durchschlagsfestigkeit (bei Isolierölen),

¹ C. Neuberg: Biochem. Ztschr. **24**, 423 (1910).

² Beckmann: Chem.-Ztg. **36**, 587 (1912); Ztschr. angew. Chem. **25**, 1515 (1912).

³ M. Reger: Ztschr. Instrumentenkde. **51**, 472 (1931).

⁴ Nach Einlegen des gefüllten Rohres muß in der Regel das Okular zur Erzielung eines scharfen Bildes neu eingestellt werden.

elektrische Erregbarkeit (bei Waschbenzinen oder Durchlaufen von Benzin durch Metallröhren), Dielektrizitätskonstante (bei wissenschaftlichen Untersuchungen über die Dicke von Schmierschichten). Bei Fetten spielen elektrische Eigenschaften bisher praktisch keine Rolle, wenn auch Leitfähigkeiten der Fettsäuren und Fettsäure-anhydride zu wissenschaftlichen Zwecken mehrfach geprüft wurden (vgl. S. 681 und 752).

a) Leitfähigkeit¹.

Die elektrische Leitfähigkeit eines Körpers ist gleich dem reziproken Wert seines Widerstandes und damit, wie dieser, von der zufälligen Form des Körpers abhängig. Um eine reine Stoffeigenschaft zu erhalten, bezieht man beide Größen auf die Einheitsform, den „Zentimeterwürfel“, und nennt dementsprechend die so definierte, in reziproken Ohm pro Zentimeter ($\text{cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$) gemessene Leitfähigkeit κ die „spezifische“ Leitfähigkeit, ihren reziproken Wert, d. h. den Widerstand einer Säule von 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt, in welcher die Strömung überall parallel der Längsrichtung erfolgt, den „spezifischen Widerstand“ σ .

Der Widerstand eines zylindrischen Stückes bzw. Teiles einer Flüssigkeit von der Länge l und dem Querschnitt q ist somit

$$R = \sigma \cdot l/q.$$

Da R durch das Ohmsche Gesetz $R = E/I$ definiert ist (E = Potentialdifferenz zwischen den Enden des Leiters, I = Stromstärke), so ist

$$\sigma = q \cdot R/l = q \cdot E/l \cdot I \text{ und } \kappa = l \cdot I/q \cdot E.$$

Auf der Anwendung dieses Gesetzes beruhen die unter β und γ beschriebenen Leitfähigkeitsbestimmungen.

Bei Elektrolytlösungen, d. h. bei Lösungen dissoziierender Körper, deren Dissoziationsgrad von der Konzentration abhängt, bezieht man das Leitvermögen als sog. „Äquivalentleitvermögen“ auf die Konzentration 1 Mol oder 1 Äquivalent in 1 cm. Diese Bezugsweise wird naturgemäß bei Ölen, welche im wesentlichen nicht dissoziierte Lösungen komplizierter Zusammensetzung sind, nicht benutzt.

Die Leitfähigkeit steigt bei Elektrolytflüssigkeiten infolge zunehmender Dissoziation — im Gegensatz zu derjenigen metallischer Leiter — mit der Temperatur. Durch Einwirkung des elektrischen Stromes sinkt die Leitfähigkeit bei Nichtelektrolyten, z. B. Benzin, infolge konvektiver Reinigung, indem die leitenden mechanischen Verunreinigungen nach den Polen wandern.

In reinem Zustande sind alle Öle und Fette sehr schlechte Leiter, worauf die Verwendung der Mineralöle zu Kabelisolierungen, Transformatorenfüllung usw. beruht. Zur Unterscheidung verschiedener Öle voneinander ist die Leitfähigkeit nicht brauchbar, da sie überall etwa von der gleichen Größenordnung ist, aber schon durch minimale Verunreinigungen sehr erheblich erhöht wird; sie kommt nur bei besonderen wissenschaftlichen Fragen oder in den oben angedeuteten technischen Fällen in Betracht.

Bestimmung. Bei Ölen, Fetten, Benzin usw., kurz bei allen isolierenden Flüssigkeiten, kommt die für Elektrolyte gebräuchliche Wechselstrom-

¹ Holde: Über die elektrische Erregbarkeit und Leitfähigkeit flüssiger Isolatoren. Ber. 47, 3239 (1914); Pfeleiderer-Eucken: Elektrochemische Bestimmungen. Stählers Handbuch III, S. 694 f.

methode (mit Wheatstonescher Brücke und Telefon) als zu unempfindlich nicht in Betracht. Man benutzt bei reinen Ölen ($\kappa = 10^{-13}$ bis 10^{-18}) die Methode α , bei besser leitenden Flüssigkeiten ($\kappa = 10^{-7}$ bis 10^{-12}) die Methoden β und γ .

α) Siemenssche Entlademethode. Die zu prüfende Flüssigkeit wird in ein kleines messingnes Leitfähigkeitsgefäß A , dessen äußere Elektrode (Wand und Deckel) gegen die innere, in das Benzin eintauchende zylindrische Elektrode durch einen Hartgummiring i isoliert ist, eingefüllt (Abb. 61). Das Überlaufrohr a gestattet, in dem geerdeten Gefäß A das Benzin stets in gleicher Höhe aufzufüllen. Die innere Elektrode b dieses Gefäßes wird gemäß dem Schema der Abb. 61 mit einem Luftplattenkondensator C von bekannter Kapazität (z. B. $C = 10^{-9}$ Farad = 900 cm)

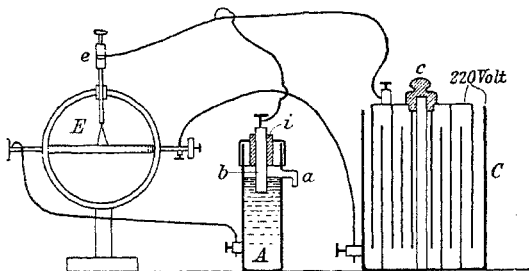


Abb. 61. Apparat zur Bestimmung der Leitfähigkeit nach der Entlademethode.

und einem Elektroskop E verbunden. Der Kondensator wird an einer 220 Volt Gleichstromleitung kurz aufgeladen. Alsdann wird der Anfangsaus Schlag der Elektroskop-Blättchen in Millimetern und der Betrag des Ausschlags ermittelt, auf welchen die Blättchen innerhalb einer bestimmten Zeit t (5 oder 10 min) zurückgehen.

Aus diesen Ausschlägen werden nach einer empirisch für das Elektroskop vorher aufgestellten Kurve (Abb. 62) die entsprechenden Spannungen E_0 und E_t in Volt zu Beginn und Ende des Versuchs ermittelt. Je schlechter die zu prüfende Flüssigkeit leitet, um so langsamer fallen die Blättchen zusammen.

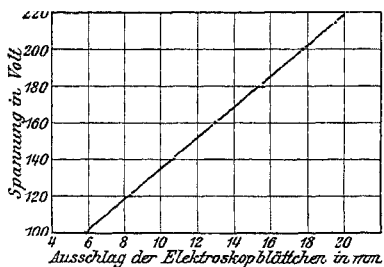


Abb. 62. Eichungskurve zur Entladungsmethode.

Berechnung. Würde das System ohne die Flüssigkeit ideal isolieren, so würde sich die Leitfähigkeit der untersuchten Flüssigkeit nach der Formel

$$\frac{1}{R} = \frac{C}{t} \log_{\text{nat}} \left(\frac{E_0}{E_t} \right) = \frac{2,303 C}{t} \log \left(\frac{E_0}{E_t} \right)$$

berechnen, welche, mit der besonders bestimmten Widerstandskapazität c des Leitfähigkeitsgefäßes multipliziert, die gesuchte spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit ergeben würde.

Da aber infolge unvollkommener Isolation des Kondensators, Meßgefäßes usw. die Elektroskopblättchen auch bei Abwesenheit der Prüfflüssigkeit allmählich zusammenfallen, muß man durch einen blinden Versuch (ohne Flüssigkeitsfüllung) den Abfall der Spannung E_0' auf E_t' und aus diesem die Isolationsableitung des Apparates

$$2,303 C \log \left(\frac{E_0'}{E_t'} \right)$$

ermitteln. Die gesuchte spezifische Leitfähigkeit der Flüssigkeit ergibt sich dann aus der Differenz vorstehender logarithmischer Ausdrücke zu

$$\kappa = \frac{2,303 C \cdot c}{t} \cdot \log \frac{E_0 \cdot E_t'}{E_t \cdot E_0'}$$

oder, da bei gleicher Anfangsaufladung (220 V) $E_0 = E_0'$ ist, zu

$$\kappa = \frac{2,303 \cdot C \cdot c}{t} \cdot \log \left(\frac{E_t}{E_t'} \right).$$

Die unbekannte Widerstandskapazität c des Leitfähigkeitsgefäßes wird durch Messung des Widerstandes einer 0,001-n KCl-Lösung von bekanntem Leitvermögen mittels der Wechselstrommethode (Wheatstonesche Brücke) bestimmt.

Zeigt diese Lösung, deren spezifisches Leitvermögen κ bekannt ist (bei 18° $\kappa = 127,34 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$) in dem Gefäß A den Widerstand R , so berechnet sich hieraus

$$c = R \cdot \kappa.$$

Beispiel zur Berechnung von κ für Normalbenzin Kahlbaum (S. 225).

Ist

$$\begin{aligned} C &= \text{Kapazität des Kondensators} = 10^{-9} \text{ Farad,} \\ c &= \text{Widerstandskapazität von } A = 0,046, \\ E_0 &= 223, E_t' = 147, E_0 = 225, E_t = 141,5, \\ t &= 600 \text{ sec,} \end{aligned}$$

so ist

$$\kappa = \frac{2,303 \cdot 10^{-9} \cdot 4,6 \cdot 10^{-2}}{600} \log \left(\frac{225 \cdot 147}{141,5 \cdot 223} \right) = 3,5 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}.$$

Die Leitfähigkeitsgefäße sind so lange mit der zu prüfenden Flüssigkeit zu reinigen, bis wiederholte Bestimmungen annähernd gleich hohe Werte für κ ergeben!

Zwecks Vermeidung von fehlerhaften Leitfähigkeitsbestimmungen flüssiger Isolatoren ist zu jeder Kontrollbestimmung nach der Entlademethode eine frische Probe der Flüssigkeit zu benutzen, weil eine dem Potential von 220 Volt bei der vorangehenden Prüfung auch nur einige Minuten lang ausgesetzt gewesene Probe schon eine durch chemische oder konvektive Reinigung merklich verringerte Leitfähigkeit zeigen kann. Dies zeigte sich bei zahlreichen Versuchen mit schon einmal geprüften Benzinproben der Leitfähigkeit 10^{-14} bis 10^{-15} an dem langsameren Zusammenfallen der Elektroskopplättchen oder bei Methode β an dem geringer werdenden Ausschlag des Spiegelgalvanometers, wenn schon einmal geprüfte Proben von höherer Leitfähigkeit, z. B. 10^{-12} und darüber, unter Stromanlage nach der Spiegelgalvanometermethode geprüft wurden.

Jede zu den Versuchen benutzte Probe muß übrigens, damit sie nicht im elektrochemischen Sinne durch Umfüllen in Zwischengefäße verunreinigt wird, stets entweder unmittelbar aus dem Vorratsgefäß in das gut gereinigte Meßgefäß eingefüllt werden, oder das der Handlichkeit wegen benutzte Zwischengefäß muß ebenso wie das Meßgefäß je nach Bedarf so oft mit der zu prüfenden Flüssigkeit gespült werden, bis die Probe einwandfrei rein erscheint. Den Maßstab hierfür gibt, wie erwähnt, eine konstant bleibende Leitfähigkeit bei wiederholten Versuchen mit frischen Proben.

β) Spiegelgalvanometermethode (für $\kappa = 10^{-9}$ bis $10^{-12} \text{ cm}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$). Die Methode wird bei Benzol, Mischungen von Benzin und Alkohol usw., welche nach der Kondensatormethode in der oben beschriebenen Anordnung nicht mehr genügend meßbare Zeiten des Spannungsabfalls ergeben, benutzt:

Ein mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefülltes Kohlrauschsches gläsernes Meßgefäß A wird gleichzeitig mit dem Spiegelgalvanometer BS in den Stromkreis einer 220 Voltleitung eingeschaltet (Abb. 63).

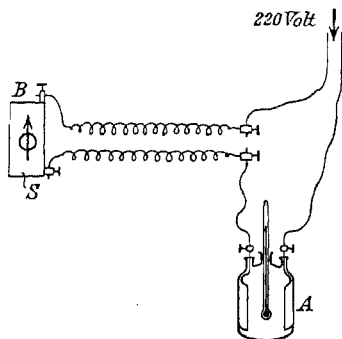


Abb. 63. Apparat zur Spiegelgalvanometermethode (schematisch).

Nach dem Ohmschen Gesetz $I = E/R$ ist alsdann aus $E = 220$ Volt und I (aus dem Ausschlag des Galvanometers zu berechnen) der Widerstand R und aus diesem unter Berücksichtigung der besonders festgestellten Widerstandskapazität c des Gefäßes A das spezifische Leitvermögen nach

$$\kappa = c/R$$

zu ermitteln.

Die Stromstärke I , welcher 1 mm Ausschlag des Spiegelgalvanometers entspricht, kann durch Messung des Ausschlages ermittelt werden, den das Galvanometer gibt, wenn bei gleicher Schaltung wie in Abb. 63 statt des Meßgefäßes ein bekannter Widerstand (z. B. 220 000 Ω) und als Stromquelle z. B. ein Weston-Element ($E = 1,0187$ Volt, innerer Widerstand 81 Ω) eingeschaltet werden.

Ergibt sich hierbei der Ausschlag 534,5 mm, so ist nach

$$I = E/R = 1,0187/220081$$

für 1 mm Ausschlag

$$I = 1,0187/220081 \cdot 5,345 = 0,871 \cdot 10^{-8} \text{ A.}$$

Die Widerstandskapazität c des Meßgefäßes wird wie oben durch Eichung mit einer Flüssigkeit von bekanntem spezifischem Leitvermögen (wässriger 0,001-n KCl-Lösung) ermittelt.

γ) Gewöhnliche Galvanometermethode (für $\kappa = 10^7$ bis 10^8)

In einen 220-Volt-Stromkreis werden die zu prüfende Flüssigkeit in dem oben erwähnten Kohlrauschschen Meßgefäß und statt des Spiegelgalvanometers ein einfaches Amperemeter von bekanntem hohem Widerstand, z. B. $R = 18539 \Omega$, eingeschaltet.

Ist der gesuchte Widerstand der Flüssigkeit R_x , so berechnet sich aus der abgelesenen Stromstärke I_x :

$$I_x = E/(R + R_x) \text{ und somit } \quad := \frac{E}{I_x} - R = \frac{220}{I_x} - 18539.$$

Tabelle 20. Elektrisches Leitvermögen verschiedener Mineralöle und verwandter Stoffe¹.

Material	°C	κ cm ⁻¹ Ω^{-1}
Paraffin.	18,5	$0,34 \cdot 10^{18}$
Benzin, chemisch rein ²	18—20	10^{14} bis 10^{15}
Hexan und Petroläther, elektrolytisch rein ³	18—20	$< 10^{18}$
Benzol, chemisch rein ²	18	$2,5 \cdot 10^{12}$ bis $4 \cdot 10^{16}$
Mineralschmieröle ²	18	$5,8 \cdot 10^{11}$ bis 10^{13}
Anthracenöl ²	18	$4,7 \cdot 10^6$
Dgl. von Phenolen befreit ²	18	$3,5 \cdot 10^9$
Äthyläther, chemisch rein ⁴	18	10^9 bis 10^{10}

Aus vorstehender Tabelle ergibt sich, daß Paraffin, Benzin, sehr reines Benzol und gereinigte Mineralschmieröle Isolatoren sind. Phenolhaltige Teeröle leiten stärker, Entfernung von Phenol erniedrigt die Leitfähigkeit.

¹ Wo keine besonderen Angaben gemacht sind, stammen die Werte aus Landolt-Börnstein.

² Holde: Ber. l. c. und 48, 14 (1915).

³ G. Jaffé: Ann. Physik [4] 36, 25 (1911).

⁴ Elektrolytisch reiner Äther hat die noch wesentlich niedrigere Leitfähigkeit $\kappa < 10^{-16}$.

*Dielektrizitätskonstante*¹.

Die Kraft K , welche zwei punktförmige Elektrizitätsquellen mit der Ladung e_1 und e_2 in der Entfernung r aufeinander ausüben, ist von diesen Größen und der Dielektrizitätskonstante ε in folgender Weise abhängig:

$$K = e_1 \cdot e_2 / \varepsilon \cdot r^2.$$

Die Konstante ε ist von der Beschaffenheit des Zwischenmediums, des sog. Dielektrikums — bei der Leidener Flasche ist dies z. B. Glas — abhängig und heißt daher Dielektrizitätskonstante. Setzt man sie für das Vakuum $= 1$, so ist sie für alle wägbaren Körper > 1 , d. h., die elektrische Kraft wird durch Zwischenschiebung eines Dielektrikums zwischen die beiden Elektrizitätsquellen geschwächt. ε ist gleich dem Quadrat des Brechungsexponenten für elektrische Wellen, d. h., die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen im Medium der Dielektrizitätskonstante ε beträgt $3 \cdot 10^{10} / \sqrt{\varepsilon}$ cm/sec, wobei ε natürlich von der Frequenz, ferner auch von der Temperatur und dem Druck sowie von der Stärke des angelegten elektrischen Feldes abhängig ist. Es sinkt meistens mit steigender Frequenz (abnehmender Wellenlänge), steigender Temperatur und fallendem Druck. Unregelmäßig verhält sich z. B. Glycerin², bei welchem ε (bei $\lambda = 1,357$ m) zwischen 0 und 60° von etwa 4 auf fast 36 steigt und dann erst mit weiter steigender Temperatur fällt. Bei längeren Wellen (λ bis 1000 m) verschiebt sich der ansteigende Ast der Kurve in Gebiete niedrigerer Temperaturen (Maximum bei etwa -20°).

Bei Gasen liegt ε wenig über 1, bei Flüssigkeiten zwischen 2 und 90. Bei der Mehrzahl der anorganischen festen Körper variiert ε zwischen 4 und 10. Die Dielektrizitätskonstanten einiger Öle siehe Tabelle 21. Nach T. G. Kowalew³ soll ε zur Identifizierung fetter Öle sowie besonders zur Charakterisierung ihrer unter Einwirkung von Luft, Licht und Feuchtigkeit eintretenden Veränderungen (s. S. 649f.) vorzüglich geeignet sein.

Tabelle 21. Dielektrizitätskonstanten von Mineralölen, fetten Ölen und verwandten Stoffen⁴ bei langen Wellen ($\lambda > 100$ m).

Stoff	t °C	ε	Stoff	t °C	ε
Petroläther (50/60)	21	1,86	Benzol	18	2,288
Petroleum	21	2,12	Olivenöl	21	3,11
Paraffinöl	20	2,12	Mandelöl	20	2,83
			Sesamöl	13,4	3,02
Paraffin	nicht	2,105	Erdnußöl	11,4	3,03
(Schmelz-	ange-	bis	Ricinusöl	10,9	4,62
punkt	geben	2,165,	Glycerin	15	56,2
44—76°)		mit			($\lambda = 12$ m)
		Schmelz-			
		punkt			
		steigend			

¹ Pfleiderer-Eucken: l. c. S. 924 f., bearbeitet von A. Eucken.

² R. Bock: Ztschr. Physik **31**, 534 (1925); W. Graffunder: Ann. Physik [4] **70**, 225 (1923); zit. nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd., S. 562.

³ T. G. Kowalew: Ber. zentr. Wiss. Forsch. Nahrungs- u. Genussmittelind. (russ.) **1931**, Beih., 3; C. **1932**, II, 1543.

⁴ Nach Landolt-Börnstein: 5. Aufl., S. 1034, 1036 u. 1039.

Bei der technischen Analyse von Fetten und Ölen kommen Bestimmungen der Dielektrizitätskonstante bisher kaum in Betracht. Zur Messung der Dicke von Schmierölschichten zwischen 2 metallischen Flächen unter bestimmten Drücken ermittelten Tausz und Dreifuß¹ die Kapazität des aus den Metallflächen und dem Öl gebildeten Kondensators, welche bei kleinem Plattenabstand d gleich $\epsilon F/4\pi d$ ist (F = wirksame Fläche der Kondensatorbelegung). Die Messung von ϵ erfolgt bei Flüssigkeiten durch Bestimmung der Kapazität eines Kondensators, bei welchem sich einmal ein Medium von bekanntem ϵ (in der Regel Luft, $\epsilon = 1,0006$), das andere Mal die zu untersuchende Flüssigkeit zwischen den Platten des Kondensators befindet. Ist C_l die Kapazität des leeren Kondensators (mit Luft als Dielektrikum) C_o diejenige des mit Öl gefüllten Kondensators, so wird $\epsilon_o = 1,0006 C_o/C_l$. Bezüglich der Einzelheiten solcher Messungen, für welche vorteilhaft die aus der Radiotechnik bekannten Schaltungen, Verstärkerröhren usw. herangezogen werden können, sei auf physikalische Spezialwerke sowie auf die Arbeit von Tausz und Dreifuß verwiesen.

14. Molekulargewicht.

Die Bestimmung des Mol.-Gew. kommt in der technischen Ölanalyse hauptsächlich bei Fettsäuren in Betracht, bei welchen sie durch Titration (s. S. 757) erfolgen kann. Die physikalische Bestimmungsmethode (nach Beckmann) ist in diesen Fällen dann heranzuziehen, wenn Zweifel über die Basizität der Säuren bestehen, da die Titration unmittelbar nur das Äquiv.-Gew. ergibt. Die Beckmannsche Methode kann ferner bei Versuchen über die Eindickung trocknender Öle (Standölbildung, S. 664) sowie zur indirekten Bestimmung der Verdampfungs- und Schmelzwärme (S. 77 und 78), vielleicht auch zur Kennzeichnung von Paraffinen (niedrige Mol.-Gew.) und Ceresinen (hohe Mol.-Gew.) benutzt werden.

Nach dem Raoult'schen Gesetz ist bekanntlich die Erniedrigung des Gefrierpunktes bzw. die Erhöhung des Siedepunktes sehr verdünnter Lösungen gegenüber demjenigen des reinen Lösungsmittels, wenn Gg Substanz vom Mol.-Gew.

M in Lg Lösungsmittel gelöst sind, $\Delta t = K \cdot G/L \cdot M$ (K = Konstante des Lösungsmittels), somit $M = K \cdot G/L \cdot \Delta t$.

Tabelle 22.
Konstanten K verschiedener Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Für Gefrierpunkts- erniedrigung		für Siedepunkts- erhöhung	
	Gefrier- punkt °	K	Siede- punkt °	K
Wasser . . .	0	1860	100	515
Eisessig ² . .	17	3900	118	3070
Benzol . . .	5,5	5140	80	2570
Phenol . . .	41	7270	—	—
Naphtalin . .	80	6900	—	—
Campher . .	178	49 500	—	—
		f. Mikrobest. 40 000		

Einige Werte von K für verschiedene Lösungsmittel zeigt Tabelle 22.

Das gebräuchlichste Lösungsmittel für alle hier in Frage kommenden Stoffe ist Benzol. Zu beachten ist aber, daß manche organischen Sub-

stanzen, insbesondere freie Säuren und andere Hydroxylverbindungen, aber auch Amide und Anilide, in Benzol und ähnlichen indifferenten

¹ Tausz u. Dreifuß: Petroleum 24, 1401 (1928).

² Es dürfen freilich nur solche Lösungsmittel benutzt werden, welche mit der auf Mol.-Gew. zu prüfenden Substanz nicht chemisch reagieren; z. B. ist bei Fettsäure-anhydriden Eisessig als Lösungsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung unbrauchbar, weil schon bei Zimmertemperatur Fettsäure-anhydrid und Eisessig sich zu Essigsäure-anhydrid und Fettsäure umsetzen, s. Holde und Tacke: Chem.-Ztg. 45, 954 (1921).

Lösungsmitteln Assoziationsverbindungen vom doppelten oder noch höheren Mol.-Gew. bilden. In zweifelhaften Fällen geben oft mehrere Bestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln, besonders in nicht assoziierend wirkenden, wie Eisessig, Phenol, Anilin, Stearinsäure, Aufklärung.

Bezüglich der genauen Beschreibung der Beckmann-Methode muß auf die physikalisch-chemische Spezialliteratur¹ verwiesen werden.

Für feste Stoffe sehr zweckmäßig ist die Mikromethode von Rast², welche mit wenigen mg Substanz und unter Verwendung eines einfachen Schmelzpunktsapparates durchführbar ist. Als Lösungsmittel dient Campher, welcher eine sehr hohe Konstante K (s. Tabelle 22) besitzt. Man verwendet vorteilhaft Lösungen, die auf 1000 g Campher etwa 0,5 Mol gelöste Substanz enthalten, d. h. eine Schmelzpunktsdepression von etwa 20° ergeben.

Die Substanz (z. B. 40 mg) wird mit 0,1–0,2 g Campher (beides genau gewogen) in einem zugeschmolzenen Probirröhrchen im Schwefelsäurebade vorsichtig zu einer klaren Lösung zusammengeschmolzen. Die erstarrte Schmelze wird mit einem Spatel herausgelöst, auf einem Uhrglase gut zerkleinert und durchgemischt. Eine Probe davon wird in ein Schmelzpunktsröhrchen fest eingefüllt, das Röhrchen an einem gewöhnlichen Normalthermometer befestigt und der Schmelzpunkt im Schwefelsäurebad bestimmt. Das Gemisch sintert bereits beträchtlich unter dem Schmelzpunkt, zuletzt bleibt ein deutlich erkennbares Campherskelett in einer klaren Lösung. Die Temperatur, bei der das letzte Campherkryställchen verschwindet, gilt als Schmelzpunkt. Daneben wird der Schmelzpunkt des reinen Camphers bestimmt. Aus der Differenz der Schmelzpunkte berechnet sich das Molekulargewicht nach der obigen Formel ($K = 40000$).

Nicht anwendbar ist die Rastsche Methode natürlich, wenn die zu prüfende Substanz sich bei der Schmelztemperatur des Camphers bereits zersetzt.

B. Chemische Prüfungen.

1. Elementaranalyse.

Die qualitative Prüfung der Öle und Fette auf Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Stickstoff usw., sowie die quantitative Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs erfolgen nach dem bekannten Gang der organischen Elementaranalyse, wobei zum Nachweis sehr kleiner Schwefelmengen entsprechend modifizierte Methoden und große Substanzmengen (z. B. 5–10 g) anzuwenden sind. Die speziell zum Nachweis von Schwefel oder korrodierenden Schwefelverbindungen in Benzin dienenden Methoden s. S. 217.

Quantitative Schwefelbestimmung.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels nach der üblichen Schießrohrmethode von Carius unter Verwendung von 0,2–0,3 g Substanz liefert nur bei nicht zu kleinem Schwefelgehalt ($> 1\%$) genügend genaue Ergebnisse. Eine Verschärfung durch Vergrößerung der Einwaage ist wegen der hierdurch bewirkten Drucksteigerung, der das Schießrohr oft nicht gewachsen ist, nicht möglich. Schon bei Anwendung von nur 0,3 g der sehr energiereichen flüssigen Brennstoffe kommt es häufig zu Explosionen. Bei kleinem Schwefelgehalt wendet man daher eine der folgenden Methoden an:

¹ Z. B. Ostwald-Luther: Physiko-chemische Messungen, 4. Aufl. 1925.

² Rast: Ber. 55, 1051 (1922).

10-Kugelrohre. Da hierdurch die Luftgeschwindigkeit in den Vorlagen auf die Hälfte verringert wird, kann man die angesaugte Luftmenge über 3,5 l/min erhöhen, wodurch die Verbrennung beschleunigt wird.

Zu Beginn des Versuchs wird nach Zusammensetzen der Apparatur die Luftgeschwindigkeit wie angegeben geregelt, dann wird das Rohr auf Rotglut erhitzt, wobei die Stopfen in bekannter Weise durch ausgeschnittene Asbestplatten geschützt werden. Nunmehr läßt man die Flüssigkeit aus dem Tropftrichter langsam in solchem Tempo zutropfen, daß die Verbrennung regelmäßig fortschreitet. Leicht-siedende Flüssigkeiten verdampfen im primären Luftstrom bis zum Eintreffen in der Verbrennungszone vollkommen, höhersiedende verkohlen häufig zum Teil im Rohr. Den verkohlten Anteil verbrennt man nach Beendigung des Zutropfens durch vorsichtiges Glühen mit einem Teclubrenner, indem man zunächst bei der Verbrennungszone mit kleiner Flamme beginnt und dann unter allmählicher Vergrößerung der Flamme bis zur Auftropfstelle vorrückt. Je nach dem erwarteten S-Gehalt verbrennt man etwa 0,5—5,0 g Substanz (erforderlichenfalls auch mehr). Nach beendigter Verbrennung öffnet man den Hahn der Sicherheitsflasche, stellt die Pumpe ab und führt den Inhalt der Vorlagen quantitativ in einen 750-cm-Erlenmeyerkolben über, nötigenfalls unter Filtration zur Entfernung von fein-verteiltem Ruß. Hierauf entfernt man die gelöste Kohlensäure durch kurzes Aufkochen der Lösung und titriert nach Abkühlen die Schwefelsäure mit 0,05-n KOH

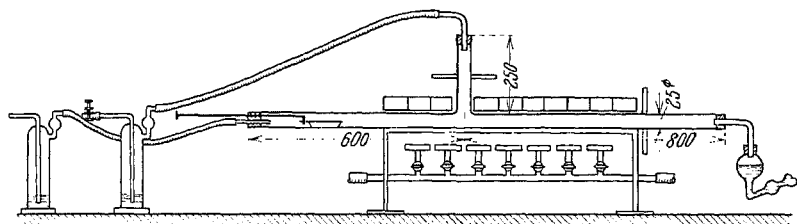


Abb. 65. Schwefelbestimmungsapparat nach Sielisch und Sandke. Anordnung für feste Stoffe.

gegen Phenolphthalein bis zur eben beginnenden Rosafärbung. Der etwaige Säuregehalt der zur Absorption benutzten 200 cm H_2O_2 -Lösung wird durch einen Blindversuch ermittelt und der entsprechende Laugenverbrauch von dem Laugenverbrauch im eigentlichen Versuch abgezogen. Beträgt der korrigierte Laugenverbrauch v cm 0,05-n KOH, die angewandte Substanzmenge e g, so wird der Schwefelgehalt 0,08 v/e %.

β) Ausführungsform für feste und halbfeste bzw. sehr viscose Stoffe (Kohle, Pech, Asphalt, Teer): Hierzu ist eine etwas veränderte Apparatur gemäß Abb. 65 erforderlich.

Das Untersuchungsmaterial wird in ein Porzellanschiffchen eingewogen und dieses auf einer mit einem Bohrloch versehenen Tonunterlage (um Anbacken des Schiffchens am glühenden Glasrohr zu vermeiden) zunächst in den vorderen, aus dem Ofen herausragenden Teil des Verbrennungsrohres hineingeschoben. Durch den links befindlichen doppelt durchbohrten Gummistopfen führt außer dem primären Luftzuführungsrohr ein am Ende hakenförmig umgebogener Glasstab, mittels dessen die Tonunterlage mit dem Schiffchen in dem Rohr nach Bedarf verschoben werden kann. Nach Regulierung der beiden Luftströme (wie bei α) schiebt man das Schiffchen allmählich in die rotglühende Verbrennungszone, wo es bis zur völligen Vergasung und Verbrennung des Inhalts verbleibt. (Bei etwaiger Entflammung der Substanz im Schiffchen und Rußabscheidung infolge zu lebhafter Verbrennung zieht man das Schiffchen rasch zurück, bis die Flamme erloschen ist, und schiebt es dann vorsichtig wieder in den Verbrennungsraum.) Rückwägung des — zuvor leer gewogenen — Schiffchens nach beendeter Verbrennung ergibt den Aschengehalt der Substanz. Bei manchen Stoffen, z. B. Kohle, enthält die Asche einen Teil des Schwefels, soweit dieser in nichtflüchtiger Form vorlag; er ist durch gesonderte Behandlung der Asche quantitativ zu bestimmen (als BaSO_4).

Die in der Vorlage aufgefangene Schwefelsäure wird wie bei α bestimmt.

Bei schwefelarmen Stoffen kann man im Laufe einer Bestimmung das Schiffchen wiederholt füllen und hierdurch die Gesamteinwaage so weit steigern, wie zur Erzielung der wünschenswerten Analysengenauigkeit nötig ist.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen, die ihren Stickstoff bei der Verbrennung nicht als elementaren Stickstoff, sondern in Form von NH_3 oder sauren Stickoxyden (salpetrige oder Salpetersäure) abgeben, ferner bei Gegenwart von Halogenen muß die in der Vorlage aufgefangene Schwefelsäure statt durch Titration gravimetrisch bestimmt werden.

Eine von K. Fischer und W. Heß¹ gerügte, bei Sielisch und Sandke nicht besonders berücksichtigte Fehlerquelle des Ter-Meulen-Heslingaschen Verfahrens, unvollständige Absorption des bei der Verbrennung neben SO_2 entstehenden SO_3 , zu deren Ausschaltung Fischer und Heß feuchte Glasfilterplatten hinter der Vorlage anbringen, vermeiden W. Grote und H. Krekeler², indem sie die ursprüngliche Ter-Meulen-Heslingasche Apparatur gemäß Abb. 66 so abwandeln, daß restlose Absorption des SO_2 und des SO_3 sichergestellt wird.

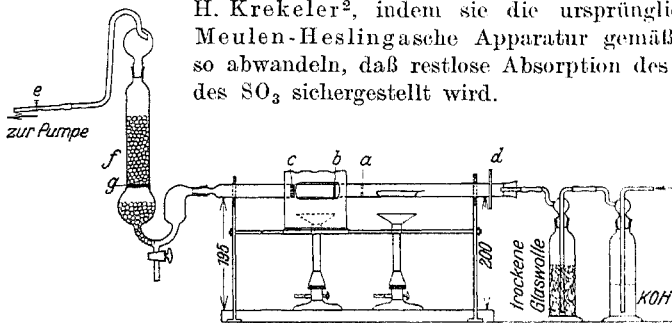


Abb. 66. Schwefelbestimmungsapparat nach Grote und Krekeler.

Hierzu dient die Vorlage *f*, welche sowohl über als auch unter der feinporigen Glasfilterplatte *g* zum Teil mit Glaskugeln gefüllt ist. Die Absorptionsflüssigkeit — 50 ccm 3%iger H_2O_2 -Lösung — wird etwa je zur Hälfte auf die beiden Schenkel der Vorlage verteilt.

Die Vorlage ist durch Schliff mit dem aus Quarz bestehenden, 50 cm langen, 17 mm weiten Verbrennungsrohr verbunden, das, wie aus Abb. 66 ersichtlich, mit 3 eingeschmolzenen Einsätzen, einer durchlochten Klarquarzplatte *a* und 2 Quarzfilterplatten *b* und *c*, versehen ist. Die in das Schiffchen eingewogene Substanz (bei S-Gehalt $< 0,1\%$ 3–5 g, bei 0,1–1,0% S 1–2 g, bei höherem S-Gehalt entsprechend weniger) wird in einem mit Lauge gewaschenen Luftstrom verdampt, die Verbrennung der mit Hilfe der Platte *a* gut mit Luft gemischten Dämpfe erfolgt zwischen den Platten *b* und *c*; *b* verhindert ein Zurücksehl der Flamme zum Schiffchen, *c* hält etwa gebildeten Ruß zurück. Die dauert nur 5–10 min.

Die Bestimmung der in der Vorlage aufgefangenen H_2SO_4 erfolgt wie üblich gravimetrisch oder maßanalytisch. Weitere Einzelheiten des Verfahrens, das sich gut bewährt hat und auch vom Ausschuß 48 des DVM empfohlen wird³, s. im Original.

Das Verfahren ist, unter Verwendung von 50 ccm einer Lösung von 8 g Na_2SO_3 in 100 ccm verdünnter Natronlauge als Absorptionsflüssigkeit, auch zur Halogenbestimmung geeignet.

¹ K. Fischer u. W. Heß: Erdöl u. Teer 5, 83 (1929).

² W. Grote u. H. Krekeler: Angew. Chem. 46, 106 (1933). Hersteller der Apparatur: Schott & Gen., Jena.

³ Zwanglose Mitt. des DVM Nr. 22, Okt. 1931.

b) Verbrennung in der Calorimeterbombe.

Soweit die sehr kostspielige Apparatur ohnehin zur Verfügung steht, ist sie zur S-Bestimmung in nicht zu leicht flüchtigen Stoffen (weniger für Benzin oder Leuchtpetroleum) und bei nicht allzu niedrigem S-Gehalt (nicht unter 0,1 %) geeignet, in England und USA. für schwere Öle sogar ausdrücklich vorgeschrieben.

Die Einwaage darf wegen der Explosionsgefahr nicht mehr als 1 g Substanz betragen; andererseits soll sie möglichst so groß sein, daß mindestens 10 mg BaSO_4 zur Wägung gelangen, also z. B. 0,7 g Öl bei 0,2 % S-Gehalt. Die Verbrennung erfolgt in üblicher Weise (s. S. 81); der O_2 -Druck wird zweckmäßig für leicht-verbrennliche Öle (Gasöl) niedriger bemessen (18 at) als für schwerer verbrennliche Öle (Schmieröle, schwere Rohöle, 20 at) oder Koks und Kohle (25 at).

Nach der Vorschrift der A.S.T.M.¹ ist der Druck wie bei der Heizwertbestimmung nach dem Rauminhalt der Bombe zu regulieren (S. 85) und diese vorher mit 20 ccm destilliertem Wasser zur Absorption der sauren Verbrennungsgase zu beschicken (Einwaage 0,6–0,8 g). Nach Schließen des Ventils stellt man die Bombe in kaltes Wasser, schließt den Zündstrom und läßt die Bombe noch 10 min im Wasserbade. Dann öffnet man das Ventil zunächst so weit, daß der Druck langsam (mindestens 1 min) auf 1 at fällt, öffnet dann die Bombe völlig und spült den Inhalt unter Nachwaschen aller Teile mit destilliertem Wasser in ein Becherglas. Die vereinigten filtrierten wässrigen Lösungen (einschließlich der Waschwässer höchstens 350 ccm) werden nach Zusatz von 2 ccm konz. Salzsäure und 10 ccm gesättigtem Bromwasser auf dem Wasserbade auf 75 ccm eingedampft; hierauf wird die Schwefelsäure in der üblichen Weise durch Füllen mit BaCl_2 bestimmt.

Nach der im wesentlichen der A.S.T.M.-Methode entsprechenden I.P.T.-Vorschrift² wird höchstens 1 g Öl verbrannt und als Oxydationsmittel statt Bromwasser Natriumperoxyd benutzt.

Nach R. C. Griffin³ muß man die nach der Oxydation erhaltene Lösung nach Zusatz von konz. Salzsäure unter Rückfluß kochen, um die bei der Verbrennung in der Bombe stets gebildeten Sulfosäuren (deren Ba-Salze wasserlöslich sind) in H_2SO_4 überzuführen.

c) Weitere Verfahren für schwerflüchtige Öle, Pechе oder Kohlen.

α) Nach Rothe. In einem Rundkolben aus Jenaer Glas von etwa 500 ccm Inhalt gibt man zu 3–4 g des Öles 1,5 g reines MgO und 30–40 ccm HNO_3 (*d* 1,48). Nach anfänglicher stürmischer Reaktion (Abzug!) wird der Kolben $\frac{1}{2}$ –2 h auf dem Sandbade mäßig erhitzt, so daß der Inhalt nur ganz schwach siedet. Dann wird die überschüssige Salpetersäure über freier Flamme unter stetem Schwenken des Kolbens abgeraucht und der Rückstand bis zur beginnenden Zersetzung der Nitrate erhitzt. Nach dem Abkühlen der Masse wird diese nochmals mit 10 ccm starker HNO_3 auf dem Sandbade noch etwa $\frac{1}{4}$ h erhitzt, dann über freier Flamme unter Umschwenken zur Trockne gebracht und schließlich, nach Überführung in einen Porzellan- oder Quarztiegel, bis zur völligen Zersetzung der Nitrate und der Reste der organischen Substanzen stark erhitzt. Der meist weiße Rückstand wird durch Zusatz von 10 ccm HCl (*d* 1,124) und nachfolgendes Kochen, soweit als angängig, gelöst, mit 20–30 ccm destilliertem Wasser verdünnt und filtriert. Im Filtrat wird die Schwefelsäure mit BaCl_2 in der üblichen Weise gefällt.

β) Nach Eschka-Rothe. Dieses besonders für Schwefelbestimmungen in Kohle ausgearbeitete Verfahren⁴ eignet sich auch für schwerflüchtige Öle und hat den Vorzug, daß kein gasförmiger Sauerstoff benutzt wird.

¹ A.S.T.M.-Jber. 1929 des Comm. D 2, S. 160.

² I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 41. 1929.

³ R. C. Griffin: Ind. engin. Chem., Anal. Edit. 1, 167 (1929).

⁴ Eschka: Österr. Ztschr. Berg- u. Hüttenwesen 22, 111 (1874); Rothe: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 9, 107 (1891).

1 g Substanz wird mit 1,5 g eines Gemisches von 2 Teilen MgO und 1 Teil wasserfreier Soda (schwefelfrei) im Platintiegel innig gemischt und bei schräger Lage des Tiegels über dem Bunsenbrenner geglüht. Der Tiegel soll unten rotglühend sein. In 1 h ist die Kohle verbrannt, wenn einige Male mit einem Platindraht umgerührt wird. Der Rückstand wird in einem Becherglase mit einigen Kubikzentimetern Bromwasser behandelt, mit Wasser und verdünnter Salpetersäure versetzt und nach dem Verjagen des Broms durch Kochen filtriert und gründlich nachgewaschen. Im Filtrat wird der Schwefel als BaSO_4 gefällt.

γ) Natriumperoxydverfahren. Für viele organische Stoffe bewährt ist das Verfahren von H. Pringsheim¹, bei welchem die schwefelhaltige Substanz durch Erhitzen mit Na_2O_2 oxydiert wird.

Ein Gemisch von 0,2 g Substanz und einer vielfachen² Menge Natriumperoxyd wird in einem in kaltes destilliertes Wasser gestellten Stahltiegel mit durchlöcherter Deckel durch Einführen eines glühenden Eisendrahtes entzündet. Nach der Reaktion muß die Masse völlig durchgeschmolzen sein, sonst war zu viel oder zu wenig Peroxyd vorhanden; zu lebhafte Verbrennung läßt sich durch Zusatz von 50% trockener Soda verhüten³. Der Tiegelinhalt wird im Kühlwasser unter Erwärmen (Uhrglas!) gelöst, bis keine Sauerstoffblasen mehr auftreten. Die von Eisenhydroxyd getrübbte Lösung wird mit HCl angesäuert und die Schwefelsäure wie üblich als BaSO_4 bestimmt.

δ) Das Verfahren von Hempel-Gräfe (verbessert von Marcussen-Döschers⁴) beruht auf der Verbrennung der Substanz in Sauerstoff in einer 6—7 l fassenden Flasche und Absorption der Verbrennungsgase in Natronlauge; es ist bei Asphalt, Pech und schwerflüchtigen Ölen anwendbar, scheint indessen keine besonderen Vorzüge gegenüber den vorstehend beschriebenen, allgemeiner benutzbaren Verfahren zu bieten (anwendbare Substanzmenge nur 0,3 g). Näheres s. 6. Aufl. dieses Buches, S. 80.

d) Besondere Verfahren für leichtflüchtige Stoffe (Lampenverbrennung).

Der Schwefelgehalt leichter Öle (Benzin, Leuchtpetroleum) wird am einfachsten durch Verbrennen einer bestimmten Menge des Öles auf einer kleinen Lampe und Absorption der Verbrennungsgase bestimmt. Allerdings wird hierbei etwa als Sulfat, Sulfosäure oder Schwefelsäureester vorliegender Schwefel nicht mitbestimmt, da diese Produkte nicht mit übergehen. Bei Leuchtölen ist aber dieser scheinbare Mangel des Verfahrens insofern sogar ein Vorteil, als hier in der Regel auch nur die durch ihre Verbrennung zu flüchtigen Produkten luftverschlechternd wirkenden Schwefelverbindungen zu erfassen sind.

Zur Bestimmung des gesamten Schwefelgehaltes empfiehlt P. H. Conradson⁵, eine größere Menge Öl vollständig zu verbrennen und auch den Docht zu untersuchen. Einfacher ist für diesen Zweck wohl die Bestimmung nach Sielisch und Sandke (s. S. 100). Ungenaue Resultate liefern die Lampenverfahren bei Gegenwart von CS_2 * und von Mercaptanen⁶. Ver-

¹ H. Pringsheim: Ber. **36**, 4244 (1903); **38**, 2459 (1905); **41**, 4270 (1908).

² Für Substanzen mit $\geq 75\%$ C + H + S (bzw. Halogen) nimmt man die 18fache Menge Na_2O_2 ; für solche mit 50—75% die 16fache Menge; Substanzen mit 25—50% mischt man mit der halben Menge einer Substanz mit viel C + H (Naphthalin, Zucker) und verwendet für erstere das 16fache, für letztere das 18fache an Na_2O_2 .

³ Grandmougin: Ber. **43**, 938 (1910).

⁴ Marcussen u. Döschers: Chem.-Ztg. **34**, 417 (1910).

⁵ P. H. Conradson: Bull. Matières grasses **1913**, Nr. 58.

* A.S.T.M.-Jber. 1927 des Comm. D 2, S. 242.

⁶ Waterman u. van Tussenbroek: Brennstoff-Chem. **9**, 38 (1928).

schiedentlich wurde auch vorgeschlagen, schwerere Öle zur S-Bestimmung unter Anwendung eines geeigneten Verdünnungsmittels auf der Lampe zu verbrennen, jedoch liefert nach R. C. Griffin¹ dieses Verfahren viel zu niedrige Werte (vermutlich infolge Fraktionierung der Lösung im Docht).

α) Verfahren von Engler-Heusler. Das in die Lampe *A* (Abb. 67) eingefüllte Öl wird nur zum Teil verbrannt, die verbrauchte Ölmenge durch Wägen der Lampe vor und nach dem Versuch bestimmt. Die SO_2 -haltigen, durch die Röhrchen *d* und den Zylinder *Bb* gesaugten Verbrennungsgase werden in 20 ccm Kaliumhypobromitlösung (durch Lufteinleiten entfärbte Lösung von Brom in 5%iger KOH oder K_2CO_3 -Lösung) über Glasperlen in der Vorlage *C* absorbiert, die entstandene Schwefelsäure wird in der aus *C* abgelassenen Flüssigkeit gravimetrisch bestimmt.

Das U-Rohr *Bb* ist durch Korken luftdicht in *C* und in den Hals von *A* eingesetzt. Die durch *d* eingesaugte Luft passiert den ringförmigen Raum der Röhrchen und tritt durch das auf diese gelegte Drahtnetz oder Metallsieb gleichmäßig verteilt zur Flamme, die 9 cm über dem Gefäßboden steht. Der Petroleumbehälter faßt etwa 100 ccm Öl und hat breiten Querschnitt, damit während des Brennens das Niveau des Öles nicht zu sehr sinkt und die Lampe gleichmäßig brennt.

Die Verwendung einer kleinen, mit Dochtregulierung versehenen Messinglampe² an Stelle des Glasgefäßes *A* nach Vorschlag von F. Frank³ hat sich zur Regulierung der Flammhöhe während der Verbrennung gut bewährt.

Nach Einfüllen des Öles, Anzünden des Dochts und Einsetzen des Zylinders saugt man die Luft gerade so rasch hindurch, daß das Öllämmchen, ohne zu rußen, brennt; durch zu heftiges Saugen wird die Absorptionsflüssigkeit leicht fortgerissen. Sicherheitshalber schaltet man hinter das Saugrohr *C* noch ein leeres Fläschchen ein. Durch die Röhrchen *d* wird mittels eines T-Stückes mit einer Luftzuleitungsröhre reine (S-freie) Luft aus dem Freien eingesaugt. In 5 h verbrennen 10–12 g Öl, die für Leuchtöle mit nicht abnorm niedrigem Schwefelgehalt genügen. Man kann aber nach Bedarf z. B. auch 50 g Öl verbrennen.

Zum Ausspülen von *C* werden nach Ablassen der Absorptionsflüssigkeit wiederholt (1–2 Male) etwa 20 ccm Wasser eingesaugt und wieder abgelassen, zusammen höchstens 100 ccm Flüssigkeit, die etwa 1 g Kalisalz enthalten. Für einen Wiederholungsversuch erübrigt es sich so, die Zylinderröhre *Bb* aus dem Gefäße *C* herauszunehmen.

β) Englische Standardmethode⁴. Das in die Lampe eingefüllte Öl (5 ccm) wird vollständig verbrannt; die Verbrennungsgase werden in Sodälösung absorbiert und durch Na_2O_2 oxydiert; die Schwefelsäure wird wie bei α gravimetrisch bestimmt.

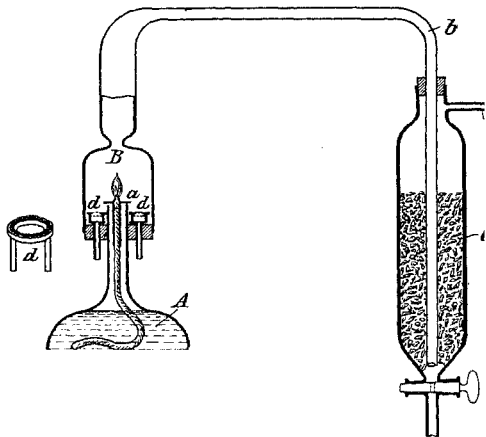


Abb. 67. Apparat zur Schwefelbestimmung nach Engler-Heusler.

¹ R. C. Griffin: Ind. engin. Chem., Anal. Edit. 1, 167 (1929).

² Hersteller: Dr. Hermann Rohrbeck Nachf., Berlin N 4, Chausseest. 88.

³ Privatmitt.

⁴ I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 13. 1929.

In die 15 ccm fassende Pulverflasche *A* (Abb. 68) wird mittels Korkens ein transparentes Quarzröhrchen (25 mm lang, 4—5 mm Ø) mit einem Docht aus bleifreier Glaswolle eingesetzt. Die Verbrennungsgase gelangen durch den Zylinder *B* in die mit 20 ccm 10%iger Sodalösung gefüllte Absorptionsvorlage *C*, hinter welche noch die mit 1 ccm Sodalösung und 20 ccm destilliertem Wasser gefüllte Waschflasche *D* als Sicherheitsgefäß zum Auffangen überspritzender Flüssigkeit geschaltet ist.

5 ccm Öl (von bekanntem spez. Gew.) werden in die Lampe pipettiert, die Lampe wird angezündet und die Pumpe so reguliert, daß die Flammenhöhe etwa 12—18 mm beträgt und die Lampe nicht rußt.

Nach Abbrennen des Öles — N.B. in schwefelfreier Luft! — bis zur Trockne wird die Lampe mit 2 ccm Amylacetat ausgespült, die ebenfalls zur Trockne verbrannt werden, und dies nochmals wiederholt. Die Lampe darf nun keine Spur Öl mehr enthalten. Die Verbrennung nimmt bei Benzin 2, bei schwereren Ölen 3 h in Anspruch.

Der Inhalt von *C* und *D*, einschließlich der Verbindungsstücke, wird unter Nachwaschen mit möglichst wenig Wasser in ein Becherglas übergeführt, so daß das Gesamtvolumen höchstens 200 ccm beträgt; nach Zusatz von 0,5 g Na_2O_2 wird die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit HCl angesäuert. Die H_2SO_4 wird hierauf in üblicher Weise als BaSO_4 gefällt.

Etwaiger Schwefelgehalt der benutzten Reagentien ist durch Blindversuch zu korrigieren.

Bei dem neuerdings von der I.P.T. gleichfalls zugelassenen Apparat von Richardson¹ entsäuert man die angesaugte Verbrennungsluft, indem man sie einen Trockenturm mit Glaswolle, welche mit verdünnter NaOH befeuchtet ist, durchstreichen läßt. Die Verbrennungsgase werden in neutralem H_2O_2 aufgefangan, und die entstandene H_2SO_4 wird titriert.

γ) A.S.T.M.-Methode². Wie bei dem Verfahren Engler-Heusler wird nur ein Teil des in die Lampe gefüllten Öles verbrannt, der durch Rückwägung ermittelt wird, die

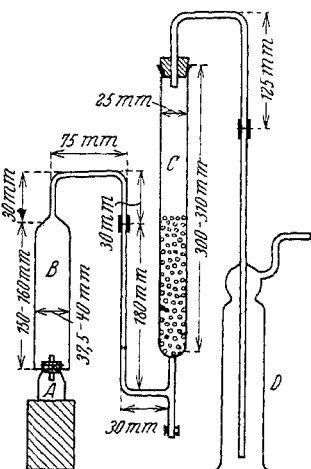


Abb. 68. Apparatur zur Schwefelbestimmung nach der I.P.T.-Standardmethode.

Bestimmung der Schwefelsäure erfolgt jedoch titrimetrisch.

Als Lampe dient ein 25-ccm-Erlenmeyerkolben (Abb. 69), in den mittels eines seitlich eingekerbten Korkens und eines 3 mm weiten Glasröhrchens ein neuer Baumwolldocht (zwei parallelaufende, 10—12 cm lange Stränge, Gewicht jedes Stranges 5—6 mg/cm) eingesetzt ist. Der Zylinder ist mit der 150 ccm fassenden, auf der zur Saugpumpe führenden Seite zu mindestens $\frac{2}{3}$ mit Glasperlen od. dgl. gefüllten Absorptionsvorlage durch einen Gummistopfen verbunden. Zwischen die Vorlage und die Saugpumpe wird ein Einkugelaufsatz als Tropfenfänger geschaltet. Die genauen Maße der Apparatur sind aus Abb. 69 ersichtlich.

Als Absorptionsflüssigkeit dient eine 3,306 g Na_2CO_3 im Liter enthaltende (1/16,03 normale) Lösung, von welcher 1 ccm genau 1 mg S entspricht, zum Zurücktitrieren Salzsäure von gleicher Normalität (2,275 g HCl im Liter).

Die Lampe wird mit 15 ccm Öl beschickt und auf 1 mg genau gewogen. Nach Einfüllen von 10 ccm Sodalösung und 10 ccm destilliertem Wasser in die Vorlage wird die Verbrennung analog dem Verfahren von Engler-Heusler durchgeführt. Zum Anzünden der Lampe ist eine schwefelfreie Zündflamme (z. B. Spiritus), kein Streichholz, zu verwenden. Die Flammenhöhe soll 12—18 mm betragen. Bei einem Ölverbrauch von 2—2,5 g/h ist die Verbrennung je nach dem Schwefelgehalt des Öles 1—1 $\frac{1}{2}$ h lang fortzusetzen.

¹ Richardson: E.P. 211 925; s. I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 16. 1929.

² Jber. 1929 des Comm. D 2, S. 253.

Gleichzeitig mit dem Hauptversuch wird ein Blindversuch durch Verbrennung von schwefelfreiem Alkohol unter genau den gleichen Bedingungen (insbesondere Geschwindigkeit des Luftdurchsaugens) durchgeführt.

Nach Beendigung der Verbrennung wird der Tropfenfänger sowie der Zylinder mit einer sehr verdünnten Methylorangelösung (0,004 g im Liter) ausgewaschen

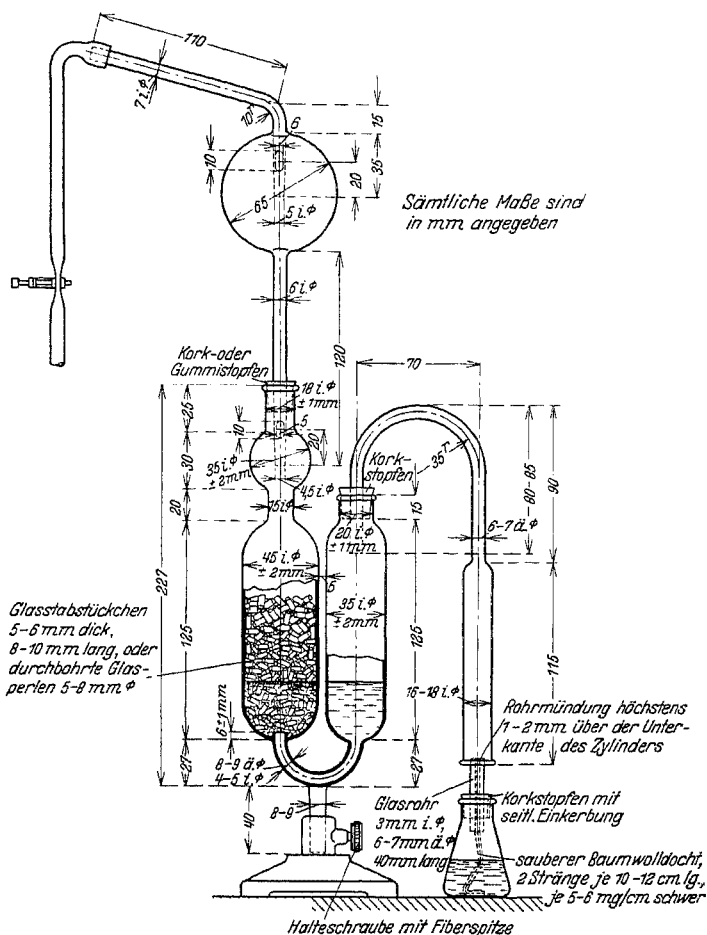


Abb. 69. Apparatur zur Schwefelbestimmung nach der A.S.T.M.-Methode.

und die Waschflüssigkeit — höchstens 35 ccm — in die Vorlage gespült, deren Inhalt mit der eingestellten HCl titriert wird. Hatte diese genau die vorgeschriebene Konzentration, so entspricht je 1 ccm Differenz zwischen Haupt- und Blindprobe 1 mg S, wobei angenommen wird, daß der gesamte verbrannte Schwefel in Form von Natriumsulfat vorliegt¹.

¹ Das bei der Verbrennung zweifellos primär entstehende SO_2 , das von der Sodalösung als Na_2SO_3 gebunden wird, wird erfahrungsgemäß im Laufe der Verbrennung durch die hindurchgesaugte Luft ohne Anwendung eines weiteren Oxydationsmittels quantitativ zu Na_2SO_4 oxydiert.

Quantitative Bestimmung der Halogene.

Außer dem bekannten Cariusverfahren haben sich noch folgende Methoden, speziell b), bei der Untersuchung von halogenhaltigen Fettprodukten, z. B. Bromjodfettsäuren (s. S. 769), bewährt:

a) Natriumperoxydverfahren. Die Aufschließung der Substanz erfolgt wie zur S-Bestimmung (S. 104); nur säuert man natürlich nicht mit HCl, sondern mit verdünnter H_2SO_4 an und setzt 3 cem gesättigte $NaHSO_3$ -Lösung zwecks Reduktion der Halogensäuren und Persäuren zu Halogenwasserstoffsäuren hinzu. Nach Wegkochen des SO_2 fällt man das Halogensilber in üblicher Weise mit $AgNO_3$ unter Zusatz von HNO_3 .

b) Verfahren von Baubigny und Chavanne¹. Dieses besteht in der Oxydation der Substanz mit Bichromat-Schwefelsäure, wobei Cl_2 und Br_2 entweichen und in alkalischer Na_2SO_3 -Lösung aufgefangen werden, während Jod zur nicht flüchtigen Jodsäure oxydiert wird. Hierdurch ist eine getrennte Bestimmung von J einerseits, Cl + Br andererseits möglich.

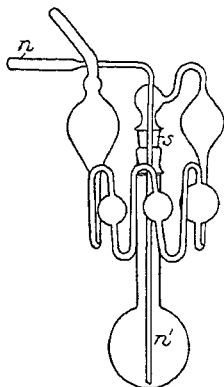


Abb. 70. Apparat zur Halogenbestimmung nach Baubigny und Chavanne.

α) Oxydation. Im Rundkolben (etwa 100 cem) des abgebildeten Apparats (s. Abb. 70) werden 400 cem halogenfreier konz. Schwefelsäure, je nach dem Mol.-Gew. und der Zersetzbarkeit der Substanz 4–8 g $K_2Cr_2O_7$ und bei Anwesenheit von Jod² 1–1,5 g gepulvertes $AgNO_3$ bis zur klaren Lösung erwärmt. Ein Wägerehrchen, das, je nach dem Halogengehalt, 0,2–0,4 g Substanz enthält, wird mit dem Einleitungsrohr n' des eingeschlifften Kugelaufsatzes in die gekühlte Mischung geschoben, so daß zugleich mit dem Hineingleiten des Röhrchens der Schliff s (mit Schwefelsäure zu benetzen!) geschlossen wird. Die Kugeln des Absorptionsaufsatzes sind mit etwa 30 cem alkalischer Natriumsulfidlösung (1 Teil kaltesättigte Sulfidlösung + 1 Teil 15%ige $NaOH$) gefüllt.

Bei vielen Substanzen beginnt die Reaktion schon bei Zimmertemperatur. Wenn nach längeren Umschwenken in der Kälte keine Gasblasen mehr auftreten, wird die Zersetzung unter weiterem Umschwenken und langsamem Anwärmen auf 150° (Öl- oder Paraffinbad) bis zum Abflauen der Gasentwicklung zu Ende geführt (30–40 min). Dann wird Luft in mäßigem Tempo durchgesaugt, um alles flüchtige Halogen in die Absorptionslösung zu treiben.

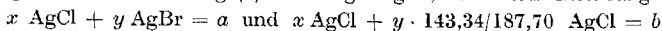
β) Bestimmung des Jods im Kolbenrückstand. Nach Auseinandernehmen des Apparates spült man das Einleitungsrohr n' sorgfältig ab, läßt den Inhalt des Kolbens in 150 cem Wasser (Becherglas) fließen und reduziert die gebildete Jodsäure mit gesättigter halogenfreier Natriumsulfidlösung, bis beim Umrühren der Geruch nach SO_2 deutlich und dauernd wird. Der zusammengehaltene Jodsilberniederschlag kann bei zu großem Überschuss an Bichromat durch Silberchromat rötlich gefärbt sein; letzteres wird durch Ammoniumnitrat in Lösung gebracht; dann wird weiter reduziert. Nach gründlichem Auskochen mit verdünnter HNO_3 bestimmt man das Gewicht des getrockneten Niederschlags im Glochtiiegel.

γ) Bestimmung von Chlor und Brom in der Vorlage. Zwecks quantitativer Entleerung des Aufsatzes verbindet man den Aufsatz (bei n) durch einen

¹ Baubigny u. Chavanne: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1197 (1903); Chem.-Ztg. **27**, 555 (1903); H. Emde: ebenda **35**, 450 (1911); H. Simonis: Organische Elementaranalyse in Houben-Weyl: Die Methoden der organischen Chemie, Bd. 1, S. 56f. 1921; H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung, 4. Aufl., S. 261. 1922.

² Ist in der Substanz nur Jod vorhanden oder zu bestimmen, so kann der Aufschluß in einem gewöhnlichen Rundkolben (etwa 300 cem) ebenfalls bis zum Nachlassen der Gasentwicklung erfolgen.

doppelt durchbohrten Gummistopfen mit einer Saugflasche¹, saugt in diese den Inhalt des Absorptionsapparates hinein, unter zweckmäßigem Neigen sowie Regulieren durch Verschuß der zweiten Stopfenöffnung mit dem Daumen, und wäscht nach. Im Becherglas wird die Absorptionsflüssigkeit stark mit Salpetersäure angesäuert, SO₂ vertrieben, das Halogen mit AgNO₃ gefällt und im Gooch-tiegel, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Br und Cl im Allihnschen Röhrchen, bestimmt. Zur Entfernung evtl. reduzierten Silbers muß gründlich mit heißer Salpetersäure (15%) nachgewaschen werden. Nach Wägung des AgCl-AgBr-Niederschlags (Gewicht *a*) wird durch Überleiten von Chlor alles AgBr in AgCl übergeführt und der gesamte Niederschlag (*b*) wieder gewogen; nach den Gleichungen



werden *x* und *y* bzw. der Gehalt an Br und Cl berechnet.

c) Besondere Verfahren zur Untersuchung der Jodfette, s. S. 941.

2. Gehalt an freier Säure und freiem Alkali.

a) Freie Mineralsäure und freies Alkali.

Freie Mineralsäure findet sich mitunter in rohen Erdöldestillaten in Form von Salzsäure, die bei der Destillation durch Zersetzung von MgCl₂ (aus dem Rohöl stammend) entsteht. Mit Schwefelsäure raffinierte Öle können bei ungenügender Auswaschung noch freie Schwefelsäure enthalten; bei Fertigprodukten kommt dies aber nur äußerst selten vor, insbesondere deshalb, weil im Anschluß an die Schwefelsäurebehandlung gewöhnlich eine Waschung mit Lauge oder eine Neutralisation mit Kalk od. dgl. erfolgt. Nach der Raffination ungenügend mit Wasser ausgewaschene Öle enthalten daher eher etwas freies Alkali sowie Natriumsulfat oder andere Salze, mit Lauge raffinierte Fette insbesondere auch Spuren Seife. Freier Ätzkalk findet sich gelegentlich in konsistenten Fetten (S. 379), sowie in Emulsionszylinderölen (s. S. 376).

Die Prüfung auf freie Mineralsäure und freies Alkali ist in erster Linie wichtig für die Betriebskontrolle bei der Raffination, zur Sicherung der Neutralität der Raffinate.

Über freies Alkali in Seifen s. S. 878.

α) Nachweis von freier Mineralsäure oder freiem Alkali. Etwa 100 ccm Öl werden mit der gleichen bis doppelten Menge heißen destillierten Wassers im Scheidetrichter oder Kolben kräftig durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen in der Wärme filtriert man die wässrige Schicht durch ein angefeuchtetes Faltenfilter und versetzt einen Teil des Filtrats mit Methylorange-, einen anderen mit Phenolphthaleinlösung. Rotfärbung des ersten Teiles kann außer durch Mineralsäure auch durch niedere wasserlösliche Fettsäuren und Naphthensäuren verursacht werden. Bei positiver Säurereaktion muß man daher auf Cl⁻ oder SO₄²⁻ — andere Mineralsäuren kommen praktisch kaum in Frage — in bekannter Weise qualitativ prüfen. Etwa gleichzeitig anwesende Chloride oder Sulfate sind durch Prüfung des Aschenrückstandes zu ermitteln. Die Anwesenheit freier Mineralsäure ist in diesen Fällen nur durch quantitativen Vergleich der im Aschenrückstand und im wässrigen Auszuge enthaltenen Cl⁻ bzw. SO₄²⁻-Mengen nachweisbar. (Über sulfonierte Öle vgl. S. 904.) Rotfärbung des mit Phenolphthalein versetzten wässrigen Auszuges deutet auf freies Ätzkalk, Erdalkali, Alkalicarbonat oder Alkaliseife. Bleibt sie bestehen, wenn man zur wässrigen Lösung mindestens das doppelte Volumen neutralen 96%igen Alkohols zugesetzt und dadurch die Hydrolyse der Seife zurückgedrängt hat, so rührt sie von Alkali- oder Erdalkalihydroxyd oder Alkalicarbonat her. Ätzkalkalien allein weist man durch Ausschütteln des Öles mit neutralem absolutem Alkohol und Prüfung mit Phenolphthalein nach.

¹ Simonis: l. c.

Allenfalls können hierbei noch Spuren K_2CO_3 , das in Alkohol nicht ganz unlöslich ist, angezeigt werden. Näheres s. S. 879 (freies Alkali in Seifen).

β) Quantitative Bestimmung von freier Mineralsäure oder freiem Alkali. Sie erfolgt analog dem qualitativen Nachweis, nur wird die Ölmenge (auf 0,1 g genau) gewogen und der gesamte wässrige Auszug oder ein aliquoter Teil davon nach Zusatz des entsprechenden Indicators mit 0,1-n Alkali oder Säure titriert. Im Zweifelsfall bestimmt man nach dem oben Gesagten H_2SO_4 und HCl gravimetrisch und zieht von der Gesamtmenge die etwa im Aschenrückstand gefundenen Cl^- und SO_4^{--} -Mengen (auf HCl bzw. H_2SO_4 umgerechnet) ab.

Zur Bestimmung des freien Alkalis (einschließlich Alkalicarbonats) bei Gegenwart von Alkaliseife muß der wässrige Auszug vor der Titration mit mindestens dem doppelten Volumen neutralisierten 96%igen Alkohols versetzt werden (s. auch S. 879).

b) Freie organische Säuren.

Diese finden sich in kleinen Mengen in fast allen Erdölen und Erdölfractionen als sog. Naphthensäuren (s. S. 433), gelegentlich auch als Fettsäuren und Phenole¹ (letztere indessen hauptsächlich in Teeren und Teerölen); in gealterten Ölen finden sich als Oxydationsprodukte der Öle Säuren bis herab zur wasserlöslichen Essig- und Ameisensäure. Fette Öle enthalten stets mehr oder weniger große Mengen freier Fettsäuren, die durch spontane Zersetzung der Glyceride entstehen. Da die Fettsäuren und Naphthensäuren verschiedene, im Einzelfall meist unbekannte Mol.-Gew. haben, läßt sich der Säuregehalt auf Grund einer Titration nicht unmittelbar prozentual angeben. Man drückt ihn daher in der Regel durch die äquivalente Menge KOH aus, und zwar bezeichnet man diejenige Anzahl Milligramm KOH, die zur Neutralisation der in 1 g Öl enthaltenen freien Fettsäuren erforderlich sind, als Säurezahl (SZ.), die zur Neutralisation der gesamten (organischen und anorganischen) Säuren erforderliche KOH-Menge als Neutralisationszahl (NZ.).

Die in der Mineralölanalyse früher gebräuchliche Berechnung des Säuregehalts als % SO_3 (Äquiv.-Gew. 40) wurde verlassen, da hierdurch oft der falsche Eindruck erweckt wurde, als ob das Öl tatsächlich freie Schwefelsäure enthielte. In der Fettanalyse berechnet man den Säuregehalt gewöhnlich als % Ölsäure (Mol.-Gew. 282), vgl. auch S. 756. Es entspricht 1% SO_3 = 7,05% Ölsäure = NZ. 14,0.

α) Nachweis von freier organischer Säure. Alle hier in Betracht kommenden Säuren sind in 96%igem Alkohol löslich, dagegen mit Ausnahme der oben erwähnten niederen Fett- und Naphthensäuren sowie Sulfosäuren bzw. sauren Schwefelsäureester in Wasser unlöslich. Ihre Anwesenheit läßt sich daher — bei Abwesenheit bzw. nach Entfernung der Mineralsäuren — durch Ausschütteln des zu untersuchenden Öles mit phenolphthaleinhaltigem, durch 1 Tropfen 0,1-n KOH gerötetem Alkohol am Verschwinden der Rotfärbung erkennen.

β) Quantitative Bestimmung freier organischer Säuren. Die Bestimmung der Säurezahl und Neutralisationszahl erfolgt durch Titration mit alkoholischer² KOH (0,1-n, bei hohem Säuregehalt 0,5-n) unter Verwendung von Phenol-

¹ Engler-Höfer: 1. Aufl., Bd. 1, S. 943; Holde: Seifensieder-Ztg. 47, 325 (1920); Y. Tanaka u. R. Kobayashi: Journ. Fac. Engin., Tokyo Imp. Univ. 17, 127 (1927). E. Holzmann u. St. von Pilat: Brennstoff-Chem. 11, 409 (1930), isolierten aus rohen Kerosinnaphthensäuren von Boryslaw sogar 24,7% Phenole, in denen sie alle 3 Kresole, 3 Xylenole und β-Naphthol sowie weitere noch nicht identifizierte Phenole feststellten, während Carbonsäure und α-Naphthol abwesend waren.

² Mit wässriger Lauge erhält man infolge Hydrolyse der bei der Titration gebildeten Seifen zu niedrige Werte.

phthalein, bei dunklen Ölen Alkaliblau 6 B¹ oder Thymolphthalein als Indicator. Zur Bestimmung der Säurezahl muß man etwa anwesende Mineralsäuren durch Ausschütteln des Öles mit H₂O entfernen oder durch Titration nach a β gesondert bestimmen und ihr KOH-Äquivalent von der wie nachstehend bestimmten Neutralisationszahl in Abzug bringen.

Nicht zu dunkle Öle löst man direkt im 5—10fachen Volumen eines Gemisches von Benzol-Alkohol (2 : 1)², das man entweder vor dem Gebrauch (unter Berücksichtigung des für den Versuch geeigneten Indicators) genau neutralisiert oder dessen Säuregehalt man besser durch einen Blindversuch ermittelt und bei der eigentlichen Bestimmung berücksichtigt³. Die Einwaage richtet sich nach dem Säuregehalt des Öles: Von säurearmen Raffinaten nimmt man etwa 10 g, von säurereichen Ölen entsprechend weniger, z. B. 1—2 g. Öle von bekanntem spez. Gew. kann man auch abmessen, z. B. in einem Tropftrichter, der von der Hahnbohrung bis zu einer am Halse angebrachten Marke 5 oder 10 ccm faßt und nach Ablassen des Öles mit 25—50 ccm des angegebenen Lösungsmittels ausgespült wird. Zur Titration dienen Erlenmeyerkolben (100—250 ccm), für dunkle Öle zweckmäßig solche nach Baader (l. c.) mit seitlichem Ansatzrohr (Abb. 71), in welchem infolge der geringen Schichtdicke von 3 mm der Farbumschlag des Indicators besser zu erkennen ist. Der Indicatorumschlag wird im durchfallenden Licht beobachtet (wichtig bei Alkaliblau!).

Verbrauchen *a* g Öl *b* ccm 0,1-n Lauge (nach Abzug des Blindverbrauchs für das Lösungsmittel), so beträgt die Neutralisationszahl — bzw. bei Abwesenheit von Mineralsäuren die Säurezahl — $5,611 \frac{a}{b}$.

Von sehr dunklen Ölen, d. h. solchen, bei denen sich selbst in 5—10%iger Lösung der Farbumschlag des Indicators nicht beobachten läßt, werden 20 g in einem mit Glasstopfen verschlossenen 100-ccm-Meßzylinder mit 40 ccm neutralisiertem 96%igen Alkohol (bei dicken Ölen unter Erwärmung) gut durchgeschüttelt. Nach Trennung der Flüssigkeiten wird die Hälfte der alkoholischen Schicht abgegossen, mit neutralisiertem Alkohol verdünnt und nach Zusatz von 2 ccm Alkaliblau 6 B mit 0,1-n alkoholischer KOH titriert. Beträgt die gefundene Neutralisationszahl mehr als 0,4, so muß man den Alkoholrest abgießen und das im Zylinder verbliebene Öl nochmals, nötigenfalls wiederholt, mit je 40 ccm Alkohol schütteln und von neuem titrieren. Die Gesamtsumme der verbrauchten ccm 0,1-n KOH entspricht der in der halben Einwaage vorhandenen Säuremenge.

Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt je nach der Einwaage etwa 0,05 bis 0,3 Einheiten der Neutralisationszahl.

Die Bestimmung ist in der vorstehend beschriebenen Form nur bei Abwesenheit von Salzen schwacher bzw. in Benzol-Alkohol unlöslicher Basen (Ammoniak, Erdalkalien, Tonerde, Schwermetalloxyde) ausführbar. Ausführung bei Gegenwart solcher Salze bzw. Seifen (bei konsistenten Fetten) s. S. 383/84. Jodometrische Säurebestimmung s. S. 755.

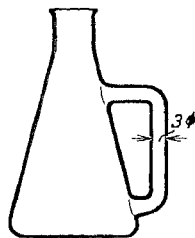


Abb. 71.
Titrationkolben
nach Baader.

3. Gehalt an esterartig gebundenen Säuren (Verseifungszahl, Esterzahl).

Die Verseifungszahl (VZ.) gibt an, wieviel mg KOH zur Bindung der in 1 g Substanz enthaltenden freien und ester- bzw. anhydridartig

¹ Zu beziehen von der I. G.-Farbenindustrie A.-G. Alkaliblau wird in 1—2%iger alkoholischer Lösung verwendet, und zwar in Mengen von etwa 2 ccm, während von Phenolphthalein oder Thymolphthalein (1%ige alkoholische Lösung) 2—3 Tropfen genügen.

² Loebell: Chem.-Ztg. 35, 276 (1911).

³ Baader: Erdöl u. Teer 4, 234 (1928); auch Vorschrift der „Richtlinien“ für Schmieröluntersuchungen. Das Lösungsmittel soll aus 1000 ccm Benzol und 500 ccm 96%igem Alkohol mit 1,20 g Alkaliblau 6 B bestehen.

gebundenen Säuren erforderlich sind; die Esterzahl (EZ.) stellt das analoge KOH-Äquivalent der ester- oder anhydridartig gebundenen Säuren allein dar, sie ist demnach gleich der Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl bzw. Neutralisationszahl. Bei reinen Fetten und Wachsen ist die Verseifungszahl eine nur in mäßigen Grenzen schwankende, in manchen Fällen für die Art des Fettes oder Waxes charakteristische Kennzahl (s. Tabelle 172f, S. 786); bei reinen säurefreien Mineralölen ist sie 0, kann aber in gealterten (oxydierten) Ölen Werte von einigen Einheiten annehmen. Ihre Bestimmung dient daher in der Fett- und Wachsenanalyse zur Reinheitsprüfung bzw. Identifizierung, in der Mineralöl-, insbesondere der Schmierölprüfung dagegen zur Bestimmung des Fettgehaltes in gemischten (compoundierten) Ölen sowie — bei gebrauchten Schmier- oder Isolierölen — zur Feststellung etwaiger „Alterung“ im Betriebe.

Man bestimmt die Verseifungszahl durch Kochen der Substanz mit einer gemessenen, überschüssigen Menge alkoholischer Lauge bis zur völligen Verseifung und Rücktitration des Laugenüberschusses mit Mineral-, meist Salzsäure. Bei der Untersuchung von reinen Fetten, Wachsen oder Fett-Mineralölmischungen sind jedoch Einwaage, Lösungsmittel und Konzentration der Titrationsflüssigkeiten etwas verschieden. Die „alkoholische“ Lauge wird gewöhnlich mit 96%igem Äthylalkohol hergestellt; Methylalkohol ist ungeeignet¹ (unvollständige Verseifung, vermutlich infolge des niedrigen Siedepunktes), dagegen sind höhere Alkohole, z. B. Propylalkohol², Butylalkohol³ und Benzylalkohol⁴ besonders für Wachse und andere schwerlösliche Stoffe mit Erfolg benutzt worden (vgl. auch S. 756).

Die Esterzahl wird entweder als Differenz VZ. — SZ. (bzw. VZ. — NZ.) berechnet oder direkt bestimmt, indem die nachstehend beschriebene Verseifung unmittelbar im Anschluß an die Säurezahlbestimmung vorgenommen wird. Da das Produkt in diesem Falle vor der Verseifung neutralisiert wird, so ergibt die unten für die Verseifungszahl angegebene Berechnung unmittelbar die Esterzahl.

a) Verseifungszahlbestimmung bei reinen Fetten und flüssigen Wachsen: Etwa 2 g Fett werden im 200-ccm-Erlenmeyer aus alkalibeständigem (z. B. Jenaer) Glas mit 25 ccm etwa 0,5-n alkoholischer KOH* unter Rückfluß (am besten an einem eingeschlifften Kühler) $\frac{1}{2}$ h, bei schwer verseifbaren Fetten 1 h⁵ gekocht. Daneben wird als Blindprobe in einem gleichen Kolben die gleiche Laugenmenge ohne Fett erhitzt. Nach vollständiger Verseifung wird der Laugenüberschuß mit 0,5-n HCl (Indicator Phenolphthalein, bei sehr dunklen Ölen, z. B. rohen Cottonölen, oder bei Tranen, die sich beim Kochen mit Lauge rot färben, Thymolphthalein) in der Wärme zurücktitriert. War die Einwaage *e* g, der HCl-Verbrauch für die Blindprobe *a* ccm, für die Hauptprobe *b* ccm, so wird $VZ. = 28,055 (a-b)/e$.

W. Normann⁶ empfiehlt für Zwecke der Kernseifenherstellung die Berechnung der VZ. in Äquivalenten NaOH statt KOH.

$$Na-VZ. = 20,0 (a-b)/e.$$

¹ F. Pollmann: Seifensieder-Ztg. 55, 375 (1928).

² Prescher: Pharmaz. Zentralhalle 58, 456 (1917).

³ Pardee, Hasche u. Reid: Journ. Ind. engin. Chem. 12, 481 (1920).

⁴ Slack: Ztschr. angew. Chem. 29, 463 (1916).

* Beim Entleeren der Pipette kommt es nicht darauf an, genau 25 ccm abzumessen, sondern nur darauf, daß beim Haupt- und blinden Versuch stets dieselbe Anzahl von Tropfen nachfließt.

⁵ Die Zeit ist vom Sieden des Kolbeninhalts an zu rechnen.

⁶ W. Normann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 197 (1929).

b) Bestimmung bei Fett-Mineralölmischungen. 2–10 g Substanz, je nach dem vermuteten Fettgehalt, werden in 25 ccm Benzol gelöst und mit 25 ccm 0,5-n alkoholischer KOH versetzt. Erhitzung, Titration und Berechnung wie unter a). Bei sehr geringem Fettgehalt nimmt man zur Verseifung und Titration 0,1-n statt 0,5-n Lösungen. Die Formel lautet dann: $VZ. = 5,611 (a-b)/e$.

c) Bestimmung bei festen Wachsen s. S. 955 (Bienenwachs) und S. 972 (Montanwachs).

4. Gehalt an verseifbaren und unverseifbaren¹ Bestandteilen.

Mitunter werden Mineralöle mit fetten Ölen gemischt (compoundiert), z. B. Leuchtpetroleum mit Rüböl, Dampfzylinderöle mit Knochenöl und anderen Fetten, Uhrenöle mit Klauenöl usw.; sog. Kompositionskerzen sind Mischungen von (unverseifbarem) Paraffin und (verseifbarem) Stearin. In diesen Fällen, ebenso zur Unterscheidung von Erdölpech (Erdölasphalt) und Fettpech muß bei Bedarf der Gehalt an verseifbaren und unverseifbaren Stoffen bestimmt werden. Da Mineralöle im allgemeinen billiger sind als fette Öle, so sind auch Verfälschungen der letzteren durch unverseifbare Öle zu beachten.

a) Qualitative Prüfungen.

α) Nachweis verseifbarer Stoffe in Mineralölen nach Lux. 3–4 ccm Öl werden im Reagensglas mit einem erbsengroßen Stückchen Na bzw. NaOH $1/4$ h im Ölbad (helle Öle auf etwa 230°, dunkle Öle und Zylinderöle auf 250°) erhitzt.

In hellen Mineralölen sind noch 0,5%, in dunklen Ölen 1–2% fettes Öl nach dem Erkalten der mit Na bzw. NaOH erhitzten Proben am Gelatinieren oder Auftreten von Seifenschaum an der Öloberfläche zu erkennen.

Der Kontrollversuch mit Natrium, bei welchem eine Täuschung durch das aus dem Ätznatron stets entweichende Wasser ausgeschlossen ist, erübrigt sich, wenn die nachzuweisenden Fettmengen mindestens 1–2% betragen. Außer Fettsäuren können auch Harz, Phenole oder Naphthensäuren Gelatinierung hervorrufen. Im Zweifelsfall sind daher die Säuren abzuscheiden (s. S. 729) und durch JZ. und VZ., Benzinlöslichkeit, Diazoreaktion und Schwefelgehalt näher zu charakterisieren.

β) Nachweis von unverseifbarem Öl, Paraffin, Ceresin usw. in Fetten. 6–8 Tropfen Öl werden 2 min mit 2–3 ccm alkoholischer 1,0-n KOH im Reagensglas gekocht. Zu der Seifenlösung gibt man, anfangs tropfenweise, 1–10 ccm absolut kalkfreies destilliertes Wasser und beobachtet, ob die Lösung klar bleibt (reines fettes Öl) oder getrübt wird (Gegenwart von Mineralöl, Paraffin, Ceresin, Wachsen bzw. Wachsalkoholen oder flüssigen hochungesättigten Kohlenwasserstoffen aus Haifischlebertran²).

$1/2$ –1% Mineralschmieröl und mehr verraten sich fast durchweg, ebenso 0,4% und mehr Paraffin (z. B. in Schmalz oder Talg); Petroleum, Harzöl und Braunkohlenteeröl können aber mittels dieser Probe in manchen fetten Ölen, z. B. Mohn- und Knochenöl, nur in größeren Mengen (3–12%) nachgewiesen werden. Die Natur des Fettes bedingt also hier die Schärfe der Probe, für welche außer der Löslichkeit auch die Grenzflächenspannung zwischen dem nachzuweisenden unverseifbaren Öl und der entstandenen Seifenlösung maßgebend ist³. Gegenüber Leuchtpetroleum war diese z. B. bei Cottonöl bei 15° bedeutend größer als bei 75°.

¹ Unter der Bezeichnung „unverseifbare Bestandteile“ versteht man in der Ölanalyse nur wasserunlösliche organische Stoffe: Mineralöle, Sterine, Wachsalkohole; im Sinne der Bestimmungsmethode, bei welcher eine Trocknung bei 100° vorgesehen ist, werden ferner in den Wizöf-Methoden (2. Aufl., 1930. S. 36) nur solche Stoffe zum „Unverseifbaren“ gerechnet, die mit Wasserdampf (100°) nicht flüchtig sind.

² Holde u. A. Gorgas: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **32**, 314 (1925).

³ Holde u. Gorgas: ebenda **33**, 109 (1926).

während es bei Leinöl und Mohnöl umgekehrt war. Der Petroleumnachweis ließ sich daher bei Cottonöl durch Abkühlung der alkoholischen Seifenlösung und Zusatz von kaltem Wasser wesentlich verschärfen (1% Petroleum), bei Leinöl dagegen durch Zusatz von heißem Wasser zur heißen Seifenlösung.

Flüchtige Kohlenwasserstoffe (z. B. Reste von Extraktionsmitteln in Fetten), welche durch die vorstehende Probe nicht nachweisbar sind, werden durch Wasserdampfdestillation qualitativ und quantitativ ermittelt (S. 401).

Die in flüssigen Wachsen (Spermacetöl, Döglingstran) enthaltenen höheren Alkohole fallen bei der beschriebenen Verseifungsprobe auf Zusatz von Wasser nicht aus, sie stören somit den Nachweis von Mineralölen in diesen Wachsen nicht¹. Selbst der hauptsächlich aus Cetylpalmitat bestehende Walrat gibt eine auf Wasserzusatz in der Wärme noch klarbleibende Lösung, weil sich der in Wasser allein unlösliche Cetylalkohol in der warmen Seifenlösung löst. Andere Wachse geben auch in der Wärme trübe Seifenlösungen.

Sikkativhaltige Firnisse geben bei dieser Probe flockige Trübungen von Metallhydroxyden (Blei, Mangan usw.). Derartige Firnisse behandelt man zwecks Prüfung auf unverseifbare Öle vorher mit verdünnter Salpetersäure und wäscht die Metallsalze aus.

b) Quantitative Bestimmung von verseifbaren und unverseifbaren Bestandteilen nebeneinander.

α) Bestimmung des Fettgehaltes durch Bestimmung der Verseifungszahl nach S. 112. Dieses einfache Verfahren ist anwendbar, wenn die Verseifungszahl des anwesenden Fettes genügend genau bekannt ist oder wenn — auf Annahme einer mittleren Verseifungszahl von z. B. 185 gestützte — Annäherungswerte genügen. Der Prozentgehalt einer Fett-Mineralölmischung von der Verseifungszahl $VZ_{\text{gef.}}$ an einem Fett von der $VZ_{\text{theor.}}$ beträgt $100 \cdot VZ_{\text{gef.}} / VZ_{\text{theor.}}$. Die einzelnen Verseifungszahlen der verschiedenen Fette s. Tab. 172, S. 786 f.

β) Gravimetrische Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile. Das umständlichere, aber genauere Verfahren besteht in der Überführung der verseifbaren Bestandteile in wasser- und alkohollösliche, benzin-unlösliche Seife und Ausschütteln der unverseifbaren Öle aus der in verdünntem Alkohol gelösten Seife mit Petroläther (Verfahren von Spitz und Hönig) oder Äthyläther (Fahrion) bzw. Extraktion der getrockneten Seife mit Äther, Benzin, Aceton od. dgl.

Größere Mengen Mineralöl enthaltende Mischungen aus Mineralölen (Schmierölen) und fetten Ölen² werden wie folgt geprüft:

10 g Substanz werden mit 50 ccm alkoholischer 1,0-n KOH und 20—25 ccm Benzol etwa 1 h am Rückflußkühler gekocht, mit 50 ccm Wasser versetzt und nochmals aufgekocht. (Auch die vereinigten titrierten Seifenlösungen der titrimetrischen Verseifungszahlbestimmung können nach Zusatz einiger ccm 0,5-n KOH und von so viel Wasser, daß der Alkohol 50%ig wird, zu der gravimetrischen Untersuchung benutzt werden, in welchem Fall sich die Verseifung einer neuen Probe erübrigt.) Die abgekühlte Seifenlösung wird unter Nachspülen mit 50%igem Alkohol³ und etwa 50 ccm Petroläther (30—50°) in einen Scheidetrichter übergeführt und wiederholt mit je 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt, bis die letzten Petrolätherauszüge wiederholt nicht mehr gelb gefärbt sind oder (bei Gegenwart farblosen oder weißen unverseifbaren Öles oder Paraffins) höchstens Spuren eines seifenartigen

¹ Lobry de Bruyn: Chem.-Ztg. 35, 1119 (1911).

² Die speziell für die Fettuntersuchung vorgeschriebenen Methoden der Wizof s. S. 728.

³ Die Alkoholkonzentration ist möglichst genau innezuhalten, da stärkerer Alkohol zuviel von der Benzin-Benzollösung des Unverseifbaren löst, während bei verdünnterem Alkohol Hydrolyse der Seife eintritt.

Verdampfungsrückstandes hinterlassen. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden 3mal mit je 15 cem 50%igem Alkohol, dem eine Spur Alkali zugesetzt ist, ausgeschüttelt; die Waschflüssigkeiten werden nach einmaligem Ausschütteln mit Petroläther zu der Seifenlösung hinzugefügt. Die hierauf in gewogenen Kölbchen eingedampften, oft Wassertropfenchen enthaltenden Petrolätherlösungen werden mit 5—8 cem absolutem Alkohol verrührt und bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches erwärmt. Der Rückstand (Mineralöl) wird je 5 min lang bei 100° bis zur annähernden Gewichtskonstanz (zulässige Gewichtsänderung 1—2 mg) getrocknet. Bei Abwesenheit von Wachsen ergibt der Unterschied zwischen der Menge des abgeschiedenen unverseifbaren Öles und derjenigen des Ausgangsmaterials den Gehalt an verseifbarem Fett, zuzüglich etwa vorhanden gewesener freier Fett- und Naphthensäuren.

Bei Mischungen von fettem Öl mit leicht verdampfenden Mineralölen, z. B. Laternenöl (Petroleum + Rüböl), kann das Trocknen des Unverseifbaren auf dem Wasserbad Verluste ergeben; man erwärmt dann nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Benzins das Kölbchen mit dem Rückstand nur so lange, bis gerade keine Benzindampfblasen mehr aufsteigen, und wägt nach kurzem Stehen das erkaltete Kölbchen, oder man mischt nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Benzins eine genau gewogene Menge (etwa 10 g) Ceresin hinzu und erhitzt dann bis zur Gewichtskonstanz auf dem Wasserbade; das Ceresin hält die leichter flüchtigen Petroleumbestandteile zurück; die angewandte Menge Ceresin wird vom gewogenen Unverseifbaren abgezogen.

Bei Anwesenheit größerer Mengen des unverseifbaren Öles oder schwer verseifbaren Fettes (Talg od. dgl.) prüft man das erhaltene Unverseifbare qualitativ auf Gehalt an unverseift gebliebenem fettem Öl und behandelt nötigenfalls einen aliquoten Teil nochmals, wie vorstehend angegeben, um das vollkommen reine Unverseifbare zu erhalten.

Aus der alkoholischen Seifenlösung werden die Fettsäuren gemäß S. 729 abgeschieden; ihre weitere Prüfung auf physikalische und chemische Kennzahlen nach S. 742 und 754f. gestattet Rückschlüsse auf die Art des Fettes.

Zur Abscheidung kleinerer Mengen zugesetzter unverseifbarer Öle oder der natürlichen unverseifbaren Bestandteile der Fette kann man bei der Verseifung den Benzolzusatz fortlassen und nach S. 728 verfahren. Sind die Kaliseifen in verdünntem Alkohol schwer löslich (bei Wachsen, die viel hochmolekulare gesättigte Fettsäuren enthalten) oder ausnahmsweise in Benzin löslich (Wollfett), so wendet man das Verfahren der Extraktion der trockenen Na- oder Ca-Seifen mit Aceton oder Äther, z. B. nach S. 964, an.

Trennung der Kohlenwasserstoffe von den höheren Alkoholen. Bei Gegenwart von Wachsen werden auch die in diesen zu etwa 40—50% enthaltenen höheren Alkohole mit den unverseifbaren Ölen abgeschieden. Man trennt sie vom Mineralöl durch 2std. Auskochen der Mischung mit dem doppelten Volumen Essigsäureanhydrid. Die Alkohole gehen als Ester in die saure Lösung, die nach dem Abkühlen unter wiederholtem Auswaschen mit einigen Kubikzentimetern Essigsäureanhydrid im Scheidetrichter vom Mineralöl getrennt wird. Das abgeschiedene Mineralöl ist durch mehrmaliges Waschen mit verdünntem Alkali in Petrolätherlösung von gelöstem Essigsäureanhydrid zu befreien. 3—5% Mineralöl gehen mit in die Essigsäureanhydridlösung und sind entsprechend in Rechnung zu ziehen. Besteht das Unverseifbare aus Paraffin oder Ceresin, so ist der Schmelzpunkt nach dem Acetylieren unverändert; bei Anwesenheit höherer Alkohole sinkt der Schmelzpunkt, weil die Acetate niedriger schmelzen als die Alkohole. Da Wollfettöle und feste Wachs selbst wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoffen (10—53%) enthalten, so liefert die quantitative Bestimmung des Mineralöls bei Gegenwart von Wollfettölen und festen Wachsen immer nur Annäherungswerte für den Mineralölgehalt. Spezielle Methoden zur Unterscheidung der natürlichen unverseifbaren Bestandteile des Bienenwachses von zugesetztem Paraffin oder Ceresin s. S. 957f.

5. Wassergehalt.

Rohe Erdöle enthalten fast immer mechanisch beigemengtes Wasser, welches besonders bei dickflüssigen Ölen nur sehr langsam niederschlägt; Öle

vermögen auch Wasser in sehr geringer Menge zu lösen, z. B. lösen 100 g Petroleum 0,006 g, 100 g Paraffinöl 0,003 g Wasser bei 20°; bei 94° entsprechend 0,097 und 0,055 g Wasser¹. Transformatorenöl löst etwa 3—4mal soviel Wasser wie reines Paraffinöl oder Petroleum.

Die Verarbeitungsprodukte des Erdöls und der Teere sollen, abgesehen von besonderen Emulsionsölen, Bohrölen, konsistenten Fetten u. dgl., im allgemeinen wasserfrei sein. Bei der Destillation verursacht der Wassergehalt sehr störendes Schäumen und Stoßen. Transformatoren- und Schalteröle büßen bereits durch geringen Wassergehalt an Isolationsfähigkeit (Durchschlagsfestigkeit) ein. Bei Schmierölen werden in der Regel nur minimale Wassermengen zugelassen (s. S. 343 f.); bei Dochtschnürungen können schon Spuren Wasser die Aufsaugung des Öles in den Dochten beeinträchtigen.

Unter den Verarbeitungsprodukten der Fette haben Butter und Margarine, Seifen, Türkischrotöle, Wollschmalzen und Glycerin normalerweise einen zum Teil beträchtlichen Wassergehalt; die Fette selbst sowie die Fettsäuren sind in reinem Zustande wasserfrei.

Qualitativer Nachweis. Ein irgendwie erheblicher Wassergehalt ist bei hellen Ölen meist an abgesetzten Wassertropfen oder an einer Trübung erkennbar. Diese muß, wenn sie nur von Wasser herrührt, beim Erhitzen des Öles auf dem Wasserbade unter Schaumbildung verschwinden und darf, nachdem bis zur Entfernung des Schaumes erhitzt war, beim Erkalten nicht wiederkehren.

Zum Nachweis nicht unmittelbar sichtbarer kleiner Mengen (auch gelösten) Wassers erhitzt man einige Kubikzentimeter Öl im Reagensglas, dessen Wände mit Öl benetzt sind, unter Umrühren mit einem Thermometer auf 150—160°. bei dunklen Ölen auf 180°. Selbst Spuren von Wasser verraten sich durch Emulsionsbildung an den Wandungen des Glases und oft durch gelindes Schäumen des Öles, ein merklicher Wassergehalt auch durch mehr oder weniger starkes Stoßen (Spritzprobe). Auch bei emulgierten Ölen, konsistenten Fetten, Margarine u. dgl. ist Wasser auf diese Weise zu erkennen, dagegen natürlich nicht bei Glycerin (S. 835). Bei Seifen kommt eine qualitative Prüfung auf Wassergehalt praktisch nicht in Frage.

Quantitative Bestimmung. Die exakte Bestimmung des Wassergehaltes von Ölen, in denen das Wasser einen ungleichmäßig verteilten Fremdkörper darstellt, wird dadurch erschwert, daß man aus größeren Behältern (Tanks, Kesselwagen u. dgl.) zuverlässige Durchschnittsproben kaum so entnehmen kann, daß sie den gesamten Gehalt an abgesetztem und emulgiertem Wasser (und sonstigen Schlammteilen) richtig wiedergeben. Die S. 122 f. beschriebenen Probenahmemethoden versagen hier, falls es nicht möglich ist, den gesamten Inhalt des zu bemonsternden Behälters lebhaft durchzurühren und die Probe zu nehmen, während die Flüssigkeit in Bewegung ist². Bei Seifen, konsistenten Fetten u. dgl. bestehen diese Probenahmeschwierigkeiten nicht.

Das für die Analyse bestimmte Muster ist, bei dickflüssigen Ölen nach vorherigem Anwärmen, vor der Entnahme der zu untersuchenden Probenmenge sorgfältig durchzumischen.

a) Destillationsmethode.

Dieses Verfahren ist bei allen Ölen und Fetten und ihren Verarbeitungsprodukten, insbesondere auch bei Seifen, wässrigen Emulsionen u. dgl.,

¹ Groschuff: Ztschr. Elektrochem. 17, 348 (1911); s. auch Adam: Auto-Technik 1915, Nr. 4, 2.

² R. Kattwinkel: Teer u. Bitumen 27, 181, 201, 217 (1929).

bei welchen die anderen Verfahren zum Teil versagen, anwendbar. Von den zahlreichen Ausführungsformen des zuerst von Marcusson¹ ausgearbeiteten Verfahrens ist am zweckmäßigsten diejenige von Dean und Stark².

Der Apparat (Abb. 72) besteht aus einem 500 ccm fassenden Rundkolben, einem unten schräg abgeschnittenen Liebigkühler von 9,5—12,7 mm Außendurchmesser des Kühlrohrs (kein Kugelkühler, damit keine Wassertropfen hängen bleiben) mit mindestens 40 cm langem Kühlmantel und einem von 0—10 ccm in 0,1 ccm geteilten, auf 0,05 ccm genauen Auffanggefäß. Abb. 73 zeigt die in den „Richtlinien“³ empfohlene Form des Auffanggefäßes.

Von Ölen mit weniger als 10 Vol.-% Wassergehalt werden 100 ccm, von wasserreicheren Ölen so viel, daß der Wassergehalt der Probe voraussichtlich etwas weniger als 10 ccm beträgt, in einem Meßzylinder bei Zimmertemperatur abgemessen und soweit wie möglich in den Rundkolben gegossen; das im Meßzylinder hängenbleibende Öl wird hierauf nacheinander mit 50, 25 und 25 ccm Schwerbenzin⁴ herausgespült und quantitativ in den Rundkolben übergeführt. Der Apparat wird dann entsprechend der Abbildung mit dichtschießenden Korken zusammengesetzt und der Kühler oben mit einem Wattebausch verschlossen, damit kein Wasser aus der Atmosphäre sich im Kühler kondensiert.

Hierauf läßt man den Kolbeninhalt derart sieden, daß 2–5 Tropfen pro Sekunde vom Kühler in das Auffanggefäß fallen, und erhitzt so lange, bis alles Wasser sich am Boden des Auffanggefäßes gesammelt hat. Hierzu ist in der Regel höchstens $\frac{1}{2}$ h erforderlich. Einen etwa auftretenden beständigen Ring von kondensiertem Wasser im Kühlrohr kann man durch vorübergehend stärkeres Siedenlassen des Benzins herunterspülen.

Seifen und seifenhaltige Öle, z. B. Bohrröle oder konsistente Fette, die das Wasser meistens schwer abgeben, müssen gegebenenfalls mit etwa der gleichen Menge wasserfreier Fettsäure, z. B. technischer Ölsäure (Olein), versetzt werden⁵.

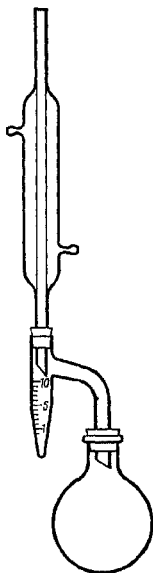


Abb. 72.
Wasserbestimmungsapparat.

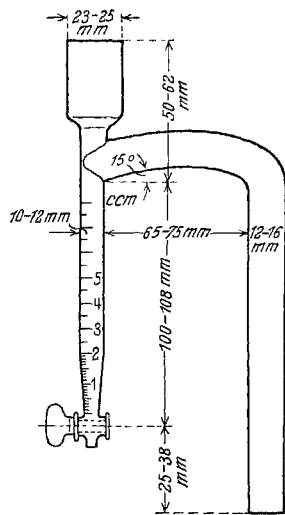


Abb. 73. Vorlage zur
Wasserbestimmung nach den
Richtlinien³.

¹ Marcusson: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 22, 48 (1904); 23, 58 (1905).

² Dean u. Stark: Journ. Ind. engin. Chem. 12, 486 (1920); A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 268; I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 91. 1929; Richtlinien, 5. Aufl., S. 75; Wizöff-Methoden, 2. Aufl., S. 43.

³ Normblatt DIN DVM 3656.

⁴ Nach der A.S.T.M.-Vorschrift zu 5% zwischen 90 und 100°, zu 90% bis 210° siedend. Nach den „Richtlinien“ ist statt Benzin Xylol zu verwenden. Benzin hat den Vorteil, praktisch überhaupt kein Wasser zu lösen und sich fast sofort klar über dem Wasser abzusetzen. Bei einigen Seifen erhielt Davidsohn: Chem.-Ztg. 54, 934 (1930), allerdings mit Motorenbenzin zu niedrige Werte, während Xylol richtige Resultate gab; das gleiche stellte Schlenker: Seifensieder-Ztg. 58, 96 (1931), fest, nach dessen Ansicht das über dem Wasser befindliche Benzin eine meßbare Menge Wasser in feinsten Verteilung zurückhalten soll.

⁵ Nach Davidsohn, l. c., ist ein Oleinzusatz überraschenderweise auch bei seifenfreier Butter erforderlich.

Bei richtiger Probenahme liefert das Verfahren auf 0,1% (berechnet auf das Ausgangsmaterial) übereinstimmende Resultate. Bei Gegenwart flüchtiger, mit Wasser mischbarer Stoffe, z. B. Alkohol, ist es jedoch nicht ohne weiteres anwendbar (z. B. bei Bohrölen). Vgl. hierzu S. 401.

Zur Vermeidung des feuergefährlichen Benzins usw. empfohlen Tausz und Rumm¹ sowie van der Werth² Tetrachloräthan (Acetylen-tetrachlorid), für welches, da es schwerer als Wasser ist, eine etwas von der obigen abweichende Apparatur³ zu benutzen ist. Bedenken gegen dieses Verfahren erweckt die in der Wärme beträchtliche gegenseitige Löslichkeit von Wasser und Tetrachloräthan.

b) Zentrifugiermethode.

Das Verfahren dient zur gemeinsamen Bestimmung von Wasser und mechanischen Verunreinigungen einschließlich etwa im Wasser gelöster Stoffe („water and sediment“) in Rohölen und Heizölen. Es ist besonders in England und USA. sehr gebräuchlich und z. B. in den Heizöllieferbedingungen der amerikanischen Regierung vorgeschrieben; da es jedoch meist etwas zu niedrige Werte liefert, ist für die genaue Bestimmung des Wassergehaltes die Destillationsmethode (a), für die Bestimmung der mechanischen Verunreinigungen die unten beschriebene Methode vorzuziehen.

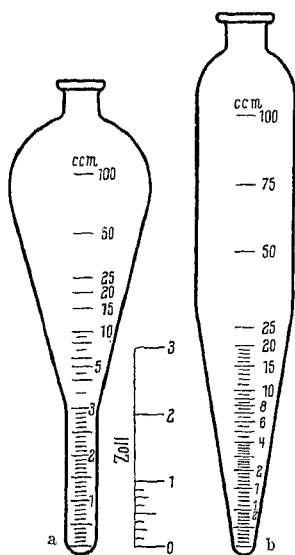


Abb. 74. Zentrifugengläser zur Wasserbestimmung.

Zwei, je 125 cm fassende graduierte Zentrifugengläser (s. Abb. 74) werden mit genau je 50 cm 90er Benzol, dann mit je 50 cm des zu prüfenden Öles beschickt, fest verkorkt und kräftig durchgeschüttelt. Hierauf werden sie 10 min lang in ein Bad von 38° C (100° F) bis zur 100-cm-Marke senkrecht eingetaucht und danach 10 min lang mit 1400–1500 Umdrehungen/min (bei einem größten wirksamen Durchmesser von $d = 40$ cm, gemessen von Spitze zu Spitze der umlaufenden Zentrifugengläser; sonst mit $1500 \sqrt{40/d}$ Umdrehungen/min) zentrifugiert. Das Volumen der Wasser- und Schmutzschicht wird abgelesen und das Zentrifugieren wiederholt, bis das Volumen bei drei aufeinanderfolgenden Ablesungen konstant bleibt. Hierzu genügt in der Regel viermaliges Zentrifugieren.

Die Summe der in beiden Gläsern abgelesenen Volumina ergibt die Volumenprozent Wasser (einschließlich gelöster Salze oder anderer wasserlöslicher Stoffe) und mechanische Verunreinigungen im Öl.

c) Bestimmungen des Wassergehaltes durch Abdampfen des Wassers

(bei Schmierölen und anderen schwerflüchtigen Stoffen).

α) Nach Holde. In einer 6–10 cm weiten, gemeinsam mit einem passenden Glasstabe gewogenen Glasschale werden 10–12 g durchgeschütteltes Öl (von wasserreicheren Ölen 3–5 g, gehörig gemischt mit 10–15 g des durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtration entwässerten Öles) so lange auf stark kochendem

¹ Tausz u. Rumm: Ztschr. angew. Chem. **39**, 155 (1926).

² van der Werth: Chem.-Ztg. **52**, 23 (1928).

³ Zu beziehen von A. Dargatz, Hamburg, Pferdemarkt 66.

Wasserbad erhitzt, bis beim Rühren mit dem Glasstab der Schaum an der Oberfläche verschwunden ist. Die Wasserdampfbläschen werden mit dem Stabende an den Wandungen der Schale zerdrückt. Aus der nach dem Erkalten festgestellten Gewichtsabnahme des ursprünglichen Öles, abzüglich der Gewichtsabnahme einer entsprechend behandelten gleichen Menge des durch Schütteln mit Chlorealcium und Filtration, möglichst ohne Erwärmung, entwässerten Öles (Blindprobe), ergibt sich der Gehalt an Wasser. Bei schwer verdampfbaren Dampfzylinderölen kann die Ausführung der Blindprobe unterbleiben.

Das Verfahren ist zwar etwas umständlicher als die Destillationsmethode, erfordert aber keine besonderen Apparate und zur Erzielung der gleichen Genauigkeit (0,05—0,1%, bezogen auf das Öl) bedeutend weniger Substanz, was mitunter bei kleinen Analysenmustern wichtig ist.

β) Ausführung bei Seifen siehe S. 870, bei Margarine S. 813, bei Glycerin S. 847.

d) Andere Methoden.

W. Boller¹ empfiehlt zur Bestimmung sehr kleiner Wassergehalte (z. B. 0,003 bis 0,013%), das durch einen N₂- oder H₂-Strom aus dem Öle ausgetriebene Wasser in CaC₂ zu absorbieren, das entwickelte Acetylen in ammoniakalische Cuprosalzlösung einzuleiten und das hierdurch gefällte Cu₂C₂ gravimetrisch oder durch Titration zu bestimmen (vgl. auch S. 205, Verfahren von Schütz und Klauditz). Die Siemens-Schuckert-Werke A.-G. schlagen für den gleichen Zweck (bei Isolierölen) vor, das Öl mit Alkalimetall in Berührung zu bringen und die entwickelte Wasserstoffmenge zu messen². Das für die Wasserbestimmung in Motorkraftstoffen geeignete Verfahren von Dietrich und Conrad s. S. 205. St. Reiner³ absorbiert bei schwer flüchtigen Ölen (z. B. Isolierölen) das durch einen trockenen indifferenten Gasstrom aus dem erhitzten Öle ausgetriebene Wasser mittels P₂O₅ und bestimmt die Gewichtszunahme des Absorptionsmittels.

Eine von H. Oortel sowie von H. Pflug vorgeschlagene, einfache und angeblich sehr genaue Bestimmung⁴ beruht auf der Messung der Temperaturerhöhung, welche wasserhaltige Öle bei Zusatz von wasserfreiem MgSO₄ unter genau festgelegten Bedingungen geben. Praktische Erfahrungen mit der Methode scheinen noch zu fehlen.

Dolch, Pöchmüller und David⁵ beschreiben ein zwar zunächst für feste Brennstoffe (Kohle, Koks) ausgearbeitetes, aber auch für andere, in Alkohol unlösliche Stoffe anwendbares Verfahren zur Wasserbestimmung, das auf der Erhöhung der kritischen Lösungstemperatur von Alkohol und Petroleum durch Gegenwart von Wasser beruht. Die Bestimmung soll nur 10 min in Anspruch nehmen und genauere Resultate als das Destillationsverfahren liefern.

6. Mechanische Verunreinigungen (feste Fremdstoffe), Leim und wasserlösliche Salze in Ölen.

Qualitativer Nachweis. Die meist den Fässern oder sonstigen Behältern entstammenden mechanischen Verunreinigungen sowie Bohrschlamm in rohen Erdölen sind in dunklen Ölen nach Durchgießen durch ein Sieb von 1/3 mm Maschenweite und Abspülen des letzteren mit Benzin oder Benzol, in hellen Ölen schon mit bloßem Auge zu erkennen.

Quantitative Bestimmung. Bezüglich der Probenahme bestehen die gleichen Schwierigkeiten wie bei der Wasserbestimmung (s. S. 116).

5—10 g durchgeschütteltes Öl werden in 100—200 ccm Benzol gelöst. Die über Nacht der Ruhe überlassene Lösung wird durch ein bei 105° getrocknetes, gewogenes Filter bzw. einen Glasfildertiegel od. dgl. filtriert. (Von pech- und

¹ W. Boller: Petroleum 23, 146 (1927).

² D.R.P. 442946 (1924).

³ St. Reiner: Elektrotechn. Ztschr. 46, 1447 (1925); Chem.-Ztg. 52, 93 (1928).

⁴ Ebenda 51, 717 (1927); 52, 92 (1928).

⁵ Dolch, Pöchmüller u. David: Chem. Apparatur 16, 137, 151 (1929); C. 1930, I, 1500; s. auch Dolch: Brennstoff-Chem. 11, 429 (1930).

asphaltartigen Stoffen löst man 2 g in 100 cem heißem Benzol und filtriert die Lösung in der Hitze.) Eine etwa auftretende wässrige Schicht wird nach dem Filtrieren in eine gewogene Schale abgelassen. Nach Auswaschen des Filters mit Benzol und Trocknen bei 105° werden die mechanischen Verunreinigungen zusätzlich in den wässrigen Bodensatz gegangenen, zur Trockne verdampften und nötigenfalls mit Benzol gewaschenen wasserlöslichen Salze gewogen.

Im Öl suspendierte Pech- und Asphaltstoffe werden hierbei nicht mitbestimmt, da sie in der Regel in Benzol löslich sind.

Auf dem Filter befindliche wasserlösliche Salze, welche von Bohrschlamm oder der Raffination herrühren, bestimmt man dadurch, daß man das mit Benzol behandelte und bis zur Konstanz getrocknete Filter mit Wasser wäscht, die erhaltene Salzlösung (zusammen mit dem etwa bereits abgelassenen Wasser) in gewogener Schale eindampft und den Rückstand wägt. Dieser kann außer den erwähnten Salzen auch wasserlösliche Alkaliseifen und Leim (aus schlecht geleimten Fässern stammend) enthalten.

Leim wird folgendermaßen nachgewiesen:

100 g Öl werden mit 100 cem siedend heißem destilliertem Wasser im Erlenmeyerkolben gehörig durchgeschüttelt. Nach Trennung der wässrigen und öligen Schicht wird von ersterer, welche Leim und etwa vorhandene Alkaliseifen und Salze aufnimmt, ein aliquoter Teil filtriert und in einer gewogenen Glasschale auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird, sofern er nach äußerer Beschaffenheit und Geruch beim Erhitzen die Gegenwart von Leim vermuten läßt, mehrfach mit 5—10 cem heißem absolutem Alkohol, welcher vorhandene Alkaliseifen löst, Leim aber ungelöst läßt, extrahiert. Ein etwa zurückgebliebener, gewogener Leimrückstand gibt beim Erhitzen auf dem Platinblech den charakteristischen Geruch nach stickstoffhaltiger organischer Substanz, sowie, in 1—2 cem Wasser gelöst, mit konz. Gerbsäurelösung oder mit Alkohol gelblich-weißen Niederschlag oder Trübung.

Nachweis und Bestimmung von Seifen in Schmierölen siehe S. 336. Gemeinsame Bestimmung von festen Fremdstoffen, Wasser und wasserlöslichen Stoffen durch Zentrifugieren s. S. 118.

Nachweis und Bestimmung verschiedener anorganischer Salze in Seifen s. S. 383, in Glycerin S. 849.

7. Aschengehalt.

Der Aschengehalt ist bei Ölen, soweit er nicht von öhlunlöslichen anorganischen Fremdstoffen herrührt, ein Maßstab für den Gehalt an Seifen und sulfosauren Salzen, welche z. B. die Leuchtbarkeit von Petroleum beeinträchtigen, bei Schmierölen unerwünschte Emulgierungen der Öle, Rückstände in Motorzylindern usw. veranlassen können. Bei konsistenten Fetten läßt ein ungewöhnlich hoher Aschengehalt die Anwesenheit von Beschwerungsmitteln erkennen. Naturasphalte unterscheiden sich gewöhnlich durch erhebliche Mengen Asche von Erdölpechen.

Bestimmung in leicht flüchtigen Ölen. Man destilliert aus einem Kolben oder einer Retorte, durch deren Tubus man allmählich mittels Tropftrichters das filtrierte Öl¹, z. B. Petroleum, zugibt, etwa 1 l ab, bis schließlich noch 20—40 cem Öl zurückbleiben. Diese bringt man in eine gewogene Platin- oder Quarzschale, spült mit Benzin nach, verdampft vorsichtig und verascht den in der Schale verbleibenden Rückstand.

Bestimmung in schwer flüchtigen Ölen, Pechen, konsistenten Fetten, Seifen u. dgl.² 40—50 g Öl (je nach dem erwarteten Aschengehalt) bzw. 3—5 g eines konsistenten Fettes werden in einem Porzellan- oder besser Quarztiegel bzw. in einer Platinschale vorsichtig, zweckmäßig in einem elektrisch geheizten, mit Abzug versehenen Muffelofen oder in dem runden Ausschnitt einer Asbestplatte, welche die Öldämpfe von der Flamme fernhält, mit kleiner Flamme völlig abgeschwelt, bis nur noch kohlige Teile zugegen sind. Hiernach setzt man den

¹ Der Filterrückstand ist evtl. qualitativ und quantitativ zu prüfen.

² Normblatt DIN DVM 3657.

Tiegel auf ein Drahtdreieck und verascht mit starker Flamme, bei schwer verbrennlicher Kohle in einem mit etwas Sauerstoff gemischten schwachen Luftstrom, der durch einen Rosetiegeldeckel eingeleitet wird, oder nach Befeuchten der Kohle mit aschefreiem H_2O_2 und Trocknen. Enthält die Asche Salze der Alkalien, was häufig bereits an dem Sintern der Asche zu erkennen ist, so können diese sich bei starkem Glühen teilweise verflüchtigen. In diesem Falle geht man beim Veraschen nur gerade bis zum Verkohlen der Substanz, zieht die Kohle wiederholt mit heißem destilliertem Wasser aus und filtriert die Lösung von Kohlepartikelchen durch ein aschefreies Filter ab. Dieses wird dann mit der Kohle im Tiegel durch starkes Glühen vollständig verascht, wobei wiederholtes Durchrühren mit einem Platindraht die Veraschung beschleunigt. Nach dem Erkalten der Asche fügt man die abfiltrierte Salzlösung hinzu, dampft auf dem Wasserbade ein und wägt nach dem Glühen bis zur gerade beginnenden Rotglut die erkaltete Gesamtasche (einschließlich Alkalien)¹.

Wasserhaltige Öle, z. B. Bohrröle, die bei Erhitzung infolge Wassergehalts übersäumen, werden mit Hilfe eines Dochtes aus aschefreiem Filtrierpapier verbrannt und verascht. Bei dunklen, asphalthaltigen Ölen würde das Filter sehr bald verkohlen und die Flamme erlöschen. In diesem Falle schwelt man auf dem Asbestausschnitt mit kleiner Flamme zunächst das Öl fort, wobei sich nur wenig Kohle bildet, setzt die Schale zum Schluß, wenn keine Dämpfe mehr kommen, auf ein Drahtdreieck und glüht nun mit starker Flamme bis zum Verschwinden der letzten Kohlepartikelchen.

Nach den Richtlinien betragen die Meßfehler bei Schmierölen $\pm 0,005\%$, bei Schmierfetten (wegen der viel kleineren Einwaage) $\pm 0,3\%$, bezogen auf das Ausgangsmaterial.

8. Entscheinungs-, Färbungs- und Parfümierungsstoffe.

Entscheinungsmittel, z. B. α -Nitronaphthalin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2$, oder öllösliche gelbe Anilinfarben, welche die Fluoreszenz von Mineralölen bei Zusatz zu fetten Ölen verdecken sollen, verraten sich in der Regel durch auffallende Gelbfärbung und Nachdunkeln der Öle. Werden die Öle durch Behandeln mit ultravioletttem Licht entscheint, so ist dies analytisch nicht nachweisbar.

Eismaschinenöle werden meistens zur Unterscheidung von anderen Betriebsölen künstlich blutrot gefärbt. Auch bei Kraftstoffen für Automotoren ist künstliche Färbung, z. B. als Kennzeichen bestimmter Marken, besonders in Amerika, gebräuchlich (s. auch S. 179).

Unliebsame und scharfe Gerüche werden gelegentlich, besonders bei konsistenten Fetten u. dgl., durch das bittermandelölartig riechende Nitrobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ verdeckt. Mitunter werden auch ätherische Öle, wie Citronell- und Rosmarinöl, benutzt. Toiletteseifen, Rasiercremes und kosmetische

¹ Bei konsistenten Maschinenfetten auf Kalk-, Kali- oder Natrongrundlage ist es, wenn kein Platintiegel zur Verfügung steht, besser, die Asche durch Befeuchten mit konz. Schwefelsäure in Sulfat überzuführen und den Aschenrückstand aus dem Sulfatgewicht als CaO , K_2O oder Na_2O zu berechnen. Die Umrechnungsfaktoren betragen:

$$\begin{array}{ll} \text{für CaO aus CaSO}_4 & : 0,412, \\ \text{„ Na}_2\text{O „ Na}_2\text{SO}_4 & : 0,436 \\ \text{„ K}_2\text{O „ K}_2\text{SO}_4 & : 0,540. \end{array}$$

Direkte Veraschung im Porzellan- oder Quarztiegel nach der obigen Vorschrift gibt bei Kali- und Natronfetten stark schwankende Werte, weil der Aschenrückstand (K_2CO_3 bzw. Na_2CO_3) von der Kieselsäure der Glasur allmählich, unter Entweichen von CO_2 , in die entsprechenden Silicate verwandelt wird. Bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer verschiedener Basen bestimmt man am besten den Aschenrückstand direkt durch Glühen im Platintiegel, da die obigen Umrechnungsfaktoren für diesen Fall nicht anwendbar sind.

Präparate werden stets parfümiert, häufig auch gefärbt. Die zugesetzte Menge solcher Riechstoffe ist bei Mineralölen meist so gering, daß sich die quantitative Bestimmung erübrigt. Bestimmung der Riechstoffe in Seifen s. S. 887.

Nachweis von α -Nitronaphthalin.

Vorprobe. Mit Nitronaphthalin, Nitrobenzol od. dgl. versetzte Öle und Fette (1—2 ccm) färben nach kurzem Kochen ($\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ min) mit 2—3 ccm alkoholischer 2-n KOH (infolge Reduktion der genannten Zusätze zu Azokörpern) die Lauge blutrot bis violettrot; die an der Glaswand über der Flüssigkeit haftenden Tröpfchen der gekochten Mischung werden sofort rotviolett gefärbt, wenn man die entsprechende Stelle der Glaswand vorübergehend mit der Gasflamme bestreicht. Auch von Nitroverbindungen freie Trane geben bei dieser Probe blutrote, alle übrigen Öle dagegen nur braungelbe bis unbestimmt rötlichbraune Färbungen der Lauge.

Hauptprobe, auf der Reduktion des Nitronaphthalins zu α -Naphthylamin beruhend: Einige Kubikzentimeter Öl werden im Erlenmeyerkolben durch 5—10 min langes Erhitzen mit Zinn oder Zink und Salzsäure reduziert. Die salzsaure Lösung, welche SnCl_2 bzw. ZnCl_2 und salzsaures Naphthylamin enthält, wird nach dem Erkalten von der Ölschicht getrennt, von emulgierten Ölteilchen durch Filtrieren befreit und im Scheidetrichter bis zur Wiederauflösung des zunächst ausfallenden Zinn- bzw. Zinkhydroxyds mit wässriger KOH oder NaOH versetzt; das hierbei abgeschiedene, charakteristisch riechende α -Naphthylamin wird nach genügender Abkühlung mit 10—20 ccm Äther aufgenommen, wobei letzterer einen violetten Schein annimmt. Beim Eindampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt violett gefärbtes α -Naphthylamin. Führt man dieses durch Zugabe einiger Tropfen Salzsäure in salzsaures Salz über, löst letzteres nach Verdampfen der überschüssigen Salzsäure in Wasser und setzt einige Tropfen FeCl_3 -Lösung hinzu, so erhält man einen starken, azurblauen Niederschlag von Oxynaphthylamin $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$, welcher abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen, alsbald zwiebelrot wird, während das Filtrat schön violett gefärbt ist.

C. Entnahme und Vorbereitung der Proben zur Analyse.

1. Probenahme.

Die zur Untersuchung gelangende Probe muß so genau wie möglich der durchschnittlichen Zusammensetzung des zu prüfenden Materials entsprechen. Die Probenahme läßt sich nicht in allen Fällen nach einem einheitlichen Schema durchführen und erfordert daher gute Sachkenntnis.

Bei der Probenahme¹ sind im wesentlichen Aggregatzustand bzw. Konsistenz des Materials sowie Art und Größe der Behälter, aus denen die Probe zu nehmen ist, zu berücksichtigen. Man unterscheidet:

1. Flüssigkeiten a) in festen Behältern ruhend, b) strömend.
2. Halbfeste (salbenartige) bzw. schmelzbare feste Stoffe.
3. Nicht schmelzbare feste Stoffe (Kohlen, Ölsaaten).

Nur bei nicht zu viscosen, in kleinen Gefäßen befindlichen Flüssigkeiten läßt sich der Inhalt durch einfaches Durchschütteln so weit homogenisieren, daß man

¹ Ausführliche Vorschriften für die Ausführung der Probenahme von Mineralölen, fetten Ölen, festen Fetten, Ölsaaten usw. wurden in den letzten Jahren ausgearbeitet vom DVM, Ausschuß 9 (Normblatt DIN-DVM 3651, Berlin: Beuth-Verlag), von der Wizöf (Deutsche Einheitsmethoden 1930), in USA. von der A.S.T.M. (Jber. 1927 des Comm. D 2, S. 173), in England von der I.P.T. (Standard Methods, 2. Aufl. 1929, S. 132).

direkt ein Durchschnittsmuster entnehmen kann. In den anderen Fällen entnimmt man meist an verschiedenen Stellen des Untersuchungsmaterials einzelne Proben und vereinigt diese in geeigneten Mengenverhältnissen zu einer Durchschnittsprobe.

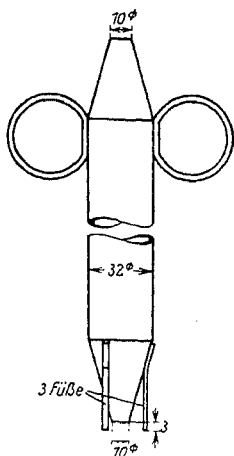


Abb. 75. Musterzieher
(offener Stechheber).

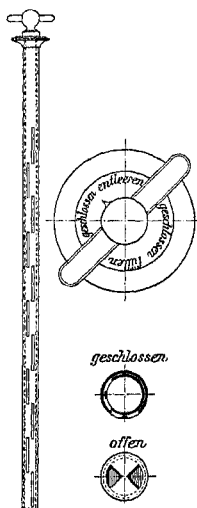


Abb. 76.

Abb. 76 und 77. Musterzieher mit Bodenverschluß.

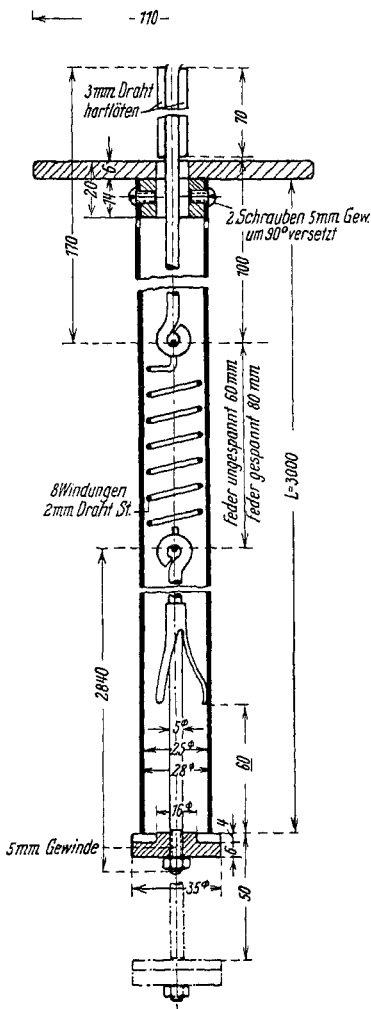


Abb. 77.

Von einer aus mehreren Gebinden (Fässern, Trommeln, Säcken usw.) bestehenden Lieferung nimmt man, falls es, z. B. bei großen Lieferungen, unendlich ist, sämtliche Einzelstücke zu bemustern, Stichproben aus einzelnen Packungen und vereinigt sie, soweit sie nicht schon äußerlich (Farbe, Geruch, Trübung, Bodensatz) voneinander merklich abweichen, zu größeren Mustern. Die Zahl der zu bemustern den Stücke richtet sich nach den jeweiligen Liefervereinbarungen.

Alle Geräte, mit denen Proben genommen oder in welchen sie aufbewahrt werden, müssen peinlich sauber und trocken sein.

Flüssigkeiten sind vor der Probenahme möglichst gut durchzumischen, z. B. durch Hin- und Herrollen der Fässer, Umrühren des Inhalts mit einem glatten Holzseil oder mit Druckluft. Schmelzbare feste Stoffe werden, wenn möglich, mit indirektem Dampf aufgeschmolzen und in flüssigem Zustand bemustert. Steht jedoch zum Aufschmelzen nur direkter Dampf zur Verfügung, so muß die Probe vor dem Aufschmelzen genommen werden. Fässer, deren Inhalt sich nicht durchmischen läßt, werden vor dem Entnehmen mindestens $\frac{1}{2}$ h lang mittels einer etwa 20 cm hohen Unterlage schräg gelegt, damit Wasser und Schmutz sich absetzen können. Die Ölprobe wird dann aus der über dem Bodensatz stehenden Schicht entnommen und die Menge des Bodensatzes besonders ermittelt.

a) Probenahme aus ruhenden Flüssigkeiten bzw. aufgeschmolzenen festen Stoffen.

Sind die Behälter nicht zu tief (Fässer, Barrels, Kesselwagen), so nimmt man die Probe gewöhnlich mit einem beiderseits offenen, etwa 2 cm weiten Glas- oder verzinneten Stahlrohr von passender Länge (z. B. 1—2 m), das man langsam in senkrechter Richtung bis auf den Boden des Behälters führt und nach Verschließen der oberen Öffnung mit dem Daumen oder einem dichtschießenden Korken wieder herauszieht. Eine handliche Form hat der in Abb. 75 abgebildete Musterzieher¹. Für inhomogene, Wasser und Schlamm absetzende Öle bzw. für Rohglycerin, aus dem sich Salz am Boden abscheidet, eignen sich Geräte wie Abb. 76 und 77, die nach dem Einfließen der Flüssigkeit durch Drehen des Handgriffes völlig geschlossen werden können, so daß ein etwaiger Bodensatz nicht heraussinken kann.

Bei größeren, insbesondere tieferen Behältern (z. B. Schiffstanks) entnimmt man zunächst Einzelproben, und zwar nach Vorschrift des DVM an folgenden Stellen:

Die Oberschichtprobe aus der Schicht, die um etwa 10% der Gesamthöhe unterhalb der Oberfläche des Stoffes liegt;

die Mittelschichtprobe aus der Schicht, die um etwa 50% der Gesamthöhe unterhalb der Oberfläche des Stoffes liegt;

die Unterschichtprobe aus der Schicht, die um etwa 10% der Gesamthöhe über dem Boden des Behälters liegt;

die Bodenprobe aus den untersten Teilen des Behälters.

Aus den Einzelproben werden Mischproben hergestellt, aus den Mischproben die Endproben entnommen. Bei der Herstellung der Mischproben ist die Größe

Tabelle 23. Probenahme aus liegenden zylindrischen Behältern (Maßangaben in Prozenten des Behälterdurchmessers).

Tiefe der Flüssigkeitsschicht	Höhe über dem Boden, in welcher die Proben zu entnehmen sind			Zur zusammengesetzten Probe zu vereinigende Volumenprocente		
	Ober-schicht-probe	Mittel-schicht-probe	Unter-schicht-probe	Ober-schicht-probe	Mittel-schicht-probe	Unter-schicht-probe
10	—	—	5	—	—	100
20	—	—	10	—	—	100
30	—	20	10	—	60	40
40	—	25	10	—	70	30
50	—	30	10	—	80	20
60	55	35	10	10	80	10
70	65	40	10	10	80	10
80	75	45	10	10	80	10
90	85	50	10	10	80	10
100	90	50	10	10	80	10

Nach der amerikanischen Vorschrift mischt man z. B. bei Gefäßen von konstantem Horizontalquerschnitt je 1 Vol. der Ober- und Unterschichtprobe mit 3 Vol. der Mittelschichtprobe; bei ganz oder teilweise gefüllten liegenden zylindrischen Behältern sind die Proben gemäß Tabelle 23 zu entnehmen und zu vereinigen.

Im übrigen sei auf die Kesselinhaltstafel zur Vorschrift Nr. 20, Abt. T, IIIh, der wirtschaftlichen Vereinigung der Gaswerke, Frankfurt a. M., verwiesen.

Zum Entnehmen der Schichtproben dient ein Tauchgefäß (Abb. 78) von etwa 1 Liter Inhalt, dessen Boden beweglich ist und beim Einsenken des Gefäßes in das Öl durch dessen Gegendruck in den Behälter gehoben wird. Solange der Behälter herabsinkt, fließt das Öl hindurch; in der gewünschten Höhe läßt man das Gefäß etwa 5 sec lang ruhen, wodurch der Bodendeckel sich senkt und das Gefäß unten schließt. Beim Anziehen des Gefäßes schließt dieses sich auch oben, so daß kein Öl aus einer anderen Schicht eindringen kann. Eine andere Form des Tauchgefäßes besteht in einer einfachen verschlossenen Flasche mit beschwertem Boden, deren Korken beim Erreichen der Schicht, aus welcher die Probe zu nehmen ist, durch eine Schnur od. dgl. hochgezogen wird.

b) Probenahme aus strömenden Flüssigkeiten.

Proben aus Rohrleitungen werden kontinuierlich entnommen, indem ein senkrecht aufwärts verlaufendes Stück der Leitung gemäß Abb. 79 angezapft wird¹. Alle drei Hähne werden gleich weit geöffnet, und zwar so weit, daß etwa 0,1% der die Leitung durchfließenden Ölmenge entnommen wird. Die abgezogenen Probenmengen werden in einem größeren Behälter gesammelt, aus dem die zur Untersuchung bestimmten kleineren Muster nach a) entnommen werden.

Während des Abfüllens größerer Flüssigkeitsmengen kann man die Probe periodisch nehmen, indem man einen etwa $\frac{1}{2}$ —1 l fassenden Schöpflöffel in regelmäßigen Abständen (am besten nach Abfüllen jeweils gleicher Mengen) durch den ganzen Auslaufstrahl führt, die so erhaltenen

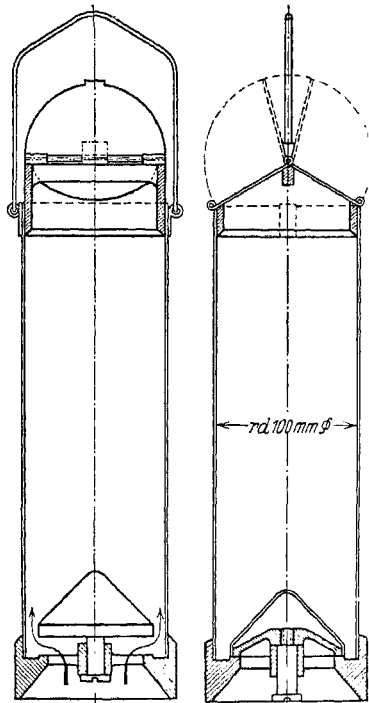


Abb. 78. Tauchgefäß zur Probenahme.

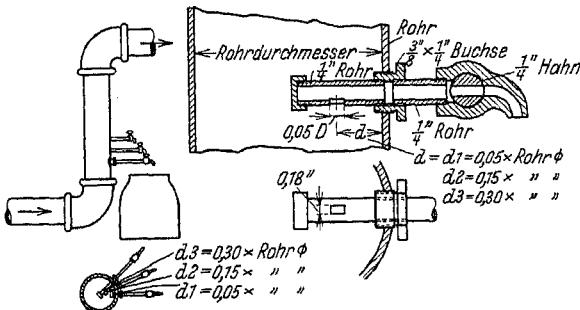


Abb. 79. Anordnung zur Probenahme aus Rohrleitungen.

Einzelproben in einem größeren Gefäß gut durchmischt und nun die Analysenmuster nach a) entnimmt.

¹ Abb. 79 nach A.S.T.M.-Jber. 1927 des Comm. D 2, S. 184.

Die Größe der Analysenproben richtet sich nach der Art der auszuführenden Untersuchungen; für die üblichen Laboratoriumsuntersuchungen von Schmierölen, Benzin, Fetten, Seifen, Glycerin u. dgl. ist etwa 1 kg ausreichend; von Ölsaaten braucht man etwa 5 kg (Wizöff). Für besondere Untersuchungen (Motorversuche mit Benzin, Rohöldestillation oder Kohlenverschmelzung in größerem Maßstabe) sind größere Proben erforderlich.

2. Behandlung der Proben vor der Analyse.

Proben leichtsiedender Flüssigkeiten (benzinhaltiges Erdöl, Benzin, Leuchtpetroleum) sind möglichst kühl und rasch abzufüllen und bis zur Untersuchung dicht verschlossen aufzubewahren.

Analysenproben werden in sauberen, trockenen Glasflaschen mit eingeschliffenen Glasstopfen (für viscose Öle und salbenartige oder feste Stoffe Weithalsflaschen) aufbewahrt. Lichtempfindliche Proben (z. B. Holzöl) sind vor Licht zu schützen. Für Ölsaaten sowie für säurefreie Mineralöle können auch Blechkannen oder -dosen mit dicht schließendem Deckel benutzt werden. Jutebeutel, die zur Aufbewahrung von Ölsaatmustern bisweilen benutzt werden, sind ungeeignet, da hierdurch Verluste an Staub und Feuchtigkeit eintreten.

Die Analyse ist in der Regel mit dem unveränderten Durchschnittsmuster auszuführen; zur Bestimmung gewisser, insbesondere physikalischer Kennzahlen muß jedoch das Material im Bedarfsfall entwässert und von mechanischen Verunreinigungen befreit werden.

Zur Entwässerung werden Öle, die niedrig siedende Bestandteile (Benzin, Leuchtpetroleum) enthalten, sowie sonstige, bei Zimmertemperatur hinreichend dünnflüssige Öle von etwa abgesetztem Wasser dekantiert, hierauf bei Zimmertemperatur mit CaCl_2 geschüttelt und filtriert. Viscosere Öle oder feste Fette werden im Wasserbad bis zur genügenden Dünnflüssigkeit erwärmt, nach Abtrennen etwa abgesetzter größerer Wassermengen mit CaCl_2 geschüttelt und im Heißwassertrichter filtriert (s. auch S. 154).

Zweites Kapitel.

Erdöl und seine Verarbeitungsprodukte.

A. Erdöl¹ (Rohpetroleum).

I. Vorkommen; Gewinnung.

(Bearbeitet von M. Naphtali.)

Erdöl findet sich in größeren oder kleineren Lagern auf der ganzen Erde verbreitet, und zwar gelegentlich nahe der Erdoberfläche, z. B. in Gruben, meistens aber in größeren Tiefen (mehrere 100 bis über 2000 m), aus denen es in der Regel durch Bohren und Pumpen gefördert wird². Aus Quellen, die unter hohem Gasdruck stehen, strömt das Öl anfangs auch spontan hervor („Springer“), muß aber später bei nachlassendem Druck ebenfalls gepumpt werden. An Stelle der mechanischen Pumpen benutzt man — in Nachahmung der natürlichen Springer — neuerdings zur Förderung des Rohöles auch häufig Druckluft oder komprimiertes Erdgas („Air-Lift“ bzw. „Gas-Lift“-Verfahren), die in das Öl am Grunde des Bohrloches eingepreßt werden, im Förderrohr wieder aufsteigen und hierdurch das Gewicht der zu fördernden Ölsäule so weit verringern, daß diese durch die schwere unverdünnte Ölsäule im freien Bohrloch herausgedrückt werden kann³.

Das der Erde direkt entströmende oder durch Pumpen gewonnene Öl beträgt vielfach nur etwa $\frac{1}{5}$ der Menge, die in Sanden verteilt in der Tiefe lagert. Die

¹ Erdöl (Rohöl) sowie das mit ihm vielfach an die Erdoberfläche gelangende, hauptsächlich Methan enthaltende Erdgas oder Naturgas, ferner Naturasphalt, Bergteer und deren Ersatzstoffe werden vielfach als Bitumen bezeichnet. Wissenschaftliche Klassifizierung der Bitumina siehe C. Engler im Engler-Höfer: Das Erdöl, Bd. 1, S. 1f., 1912; 2. Aufl., Bd. 4, S. 1f. 1930 (R. Schwarz: Terminologie der Erdölprodukte). Unter dem Sammelnamen „Mineralöle“ werden in erster Linie Erdöl, flüssige Kondensate aus Erdgas, flüssige oder salbenartige Destillate oder Rückstände aus Erdöl, Erdwachs oder Naturasphalt, in zweiter Linie Destillate aus Braunkohle, bituminösen Schiefern, Torf, Steinkohle (Urteer) zusammengefaßt. Man kann Erdöl und die aus ihm, Erdgas, Naturasphalt usw. hergestellten flüssigen und salbenartigen Öle als natürliche Mineralöle gegenüber den aus Kohle, Schiefer, Torf durch Verschwelung, d. h. destruktive Destillation oder Vergasung gewonnenen, im Rohzustand (Teer) stark phenolhaltigen künstlichen Mineralölen (Teerölen) abgrenzen; letztere sind nach ihrer Herkunft als Teeröle oder Öle aus Braunkohle, Schiefer, Torf usw. zu bezeichnen. K. Köttnitz: Petroleum 17, 1121 (1921); Holde: ebenda 18, 685 (1922) u. Chem.-Ztg. 46, 501, 725 (1922).

² Das tiefste Bohrloch in Kalifornien ist fast 3000 m tief; vgl. K. Glinz: Gewinnung des Erdöls durch Bohren, Bd. 3, Teil 1 von Engler-Höfer-Tausch: Das Erdöl, 2. Aufl. 1932. Dasselbst ausführliche Angaben über die verschiedenartigen Bohrverfahren (stoßendes bzw. schlagendes sowie drehendes Bohren, Trockenbohrung und Spülbohrung).

³ Glinz: l. c., S. 137.

restlichen $\frac{4}{5}$ können nach einer von K. Grosse im Wietzer Ölgebiet durchgeführten Idee Nöllenburgs durch Schachtbau gewonnen werden¹.

Ein primitiver „Schacht- und Schöpfbetrieb“, bei dem das Öl mit Göpel- und Handbetrieb in Schöpfgefäßen gefördert wird, hat sich bei mitteltiefen, sandreichen Sonden noch stellenweise (Galizien, Rumänien) erhalten.

Die Hauptproduktionsländer für Erdöl sind die Vereinigten Staaten von Amerika, Rußland, Venezuela, Rumänien, Persien, Niederländisch-Indien und Mexiko. Die deutsche Erdölproduktion ist, obgleich in letzter Zeit durch die Entdeckung der thüringischen Vorkommen (Volkenroda) wesentlich gesteigert, im Vergleich zur Weltproduktion ganz geringfügig. Näheres s. Tabelle 24, 32 (S. 138) und 34 (S. 143).

Tabelle 24. Welterdölförderung 1931.

Land	in 1000 t	%	Land	in 1000 t	%
Vereinigte Staaten von Amerika .	121600	62,48	Britisch-Indien .	1120	0,59
Rußland			Polen (Galizien) .	629	0,31
(U. d. S. S. R.) .	22200	11,41	Sarawak	477	0,24
Venezuela	17120	8,80	Japan	329	0,16
Rumänien	6620	3,41	Sachalin	286	0,14
Persien	6440	3,31	Ägypten	264	0,13
Mexiko	4720	2,43	Deutschland . .	254	0,13
Niederl.-Indien .	4700	2,42	Ekuador	250	0,12
Kolumbien	2600	1,34	Kanada	229	0,11
Argentinien . . .	1670	0,87	Irak	171	0,08
Peru	1433	0,74	Sonstige	129	0,06
Trinidad	1390	0,72	Welt	194631	100,00

II. Chemische Zusammensetzung.

(Bearbeitet von M. Naphtali.)

Die Erdöle bestehen in der Hauptsache aus gesättigten aliphatischen (paraffinischen) und alicyclischen (naphthenischen), in geringerem Maße auch aromatischen Kohlenwasserstoffen. Letztere finden sich besonders in indischen (Borneo), kalifornischen, Texas-, Ohio- sowie rumänischen Erdölen (Campina, Baicoiu 33 %, Bustenari 48 %). Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (sog. „Carbüre“) kommen im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen vor.

Außer den Kohlenwasserstoffen enthalten die meisten Erdöle noch in wechselnden, durchweg geringeren Mengen Sauerstoffverbindungen (Naphthensäuren, Fettsäuren², Harze, Asphalte, Phenole³), Schwefelverbindungen (z. B. Asphaltstoffe), seltener Stickstoffverbindungen (z. B. Hydrochinolinbasen). In sehr geringen Mengen finden sich auch — aus dem Material der Lagerstätten stammend — Fe, Ca, Al, SiO₂ u. a. mineralische Bestandteile, endlich von seltenen Elementen

¹ W. Schulz: Int. Ztschr. Bohrtechnik usw. 1928, 54. Ausführliche Angaben über Gewinnung des Erdöls durch Schachtbau s. G. Schneiders in Engler-Höfer-Tausz: Das Erdöl, 2. Aufl., Bd. 3, Teil 1. 1932.

² Y. Tanaka u. T. Kuwata: Journ. Fac. Engin., Tokyo Imp. Univ. 17, 293 (1928); s. auch S. 436.

³ Holzmann u. v. Pilat: Brennstoff-Chem. 11, 409 (1930).

Ra* (vorwiegend in den Erdölwässern), He** (in den Gasen) und Vanadiumverbindungen¹ (in der Asche).

Die Elementarzusammensetzung einiger Erdöle zeigt Tabelle 25, einige besondere Angaben über den S-Gehalt Tabelle 26.

Tabelle 25. Erdölanalysen².

Herkunft des Öles	C	H	O	S	N	Autor
Pennsylvanien (4 Öle)	82,0 bis 86,1	13,7 bis 14,8	1,4 bis 3,2	0 bis 0,06	0 bis 0,06	H. St. Claire De- ville, Engler, Mabery
West-Virginia (4 Öle)	83,2 bis 85,2	12,9 bis 14,1	0 bis 3,6	— bis 0,54	0 bis 0,54	St. Claire De- ville, Peckham
Ohio (4 Öle)	84,2 bis 86,3	13,1 bis 13,8	0 bis 2,7	0 bis 0,72	0 bis 0,23	Peckham, Rakus- sin, Mabery
Beaumont (Texas) (1 Öl)	85,05	12,30	—	1,75	—	Richardson
Kalifornien (9 Öle)	84,0 bis 86,9	11,45 bis 12,7	—	0,45 bis 1,5	1,11 bis 1,70	Peckham, O'Neill, Mabery, U. S. Geol. Surv. 1896/97
Kansas (2 Öle)	84,1 bis 85,6	12,4 bis 13,0	—	0,37 bis 1,9	0 bis 0,45	Bardow, McCal- lum, R. Cross
Oklahoma (2 Öle)	85,0 bis 85,7	12,9 bis 13,1	—	0,40 bis 0,76	0 bis 0,3	R. Cross
Wasatch Range (Utah)	86,86	11,89	0,59	0,64	0,02	Mabery und Byerly
Grosny 0,906	86,41	13,00	0,4	0,1	0,07	Charitschikoff
Grosny 0,850	85,95	13,00	0,74	0,14	0,07	dgl.
Tscheleken 0,8736	86,40	12,44	0,38	—	—	dgl.
Camperi (Parjol)	85,29	14,21	—	0,03	—	Edelmann und Tanasen
Bustenari (Pra- howa)	86,30	13,32	—	0,18	—	dgl.

* Salomon-Calvi [Petroleum **27**, 652 (1931)] bemerkt, daß der hohe Ra- bzw. He-Gehalt vieler Erdölquellen die Vermutung nahe lege, daß das Ra vom primären Uran I der das Erdöl bildenden Meeresorganismen stamme; C. Coleridge Farr u. M. N. Rogers [Nature **121**, 938 (1928)] ziehen aus Arbeiten von Lind und Bardwell über Wirkung von α -Teilchen auf Kohlenwasserstoffe und aus den He-Vorkommen in Nordamerika Schlüsse auf die Bildung von Erdöl durch radioaktiven Zerfall. Über Ra-Gehalt der Erdölwässer von Tscheleken. Neftedag. Novo-Grosny berichten verschiedene Autoren, siehe C. **1931**, II, 1549; über den Ra-Gehalt kalifornischer Erdölwässer s. J. L. Bohn: Journ. Franklin Inst. **210**, 461 (1930).

** In Mengen bis 2%, in einem Fall sogar 7% [nach C. W. Seibel: Chem. metallurg. Engin. **37**, 550 (1930)]; Verarbeitung von Erdgas auf He: W. Friedmann: Ztschr. kompr. flüss. Gase **26**, 85f. (1927).

¹ Lewenson u. Kotschmarew: Petrol.-Ind. Aserbeidschan (russ.) **10**, 74 (1930). Nach A. Oberle: Allg. Österr. Chem.- u. Techn.-Ztg. **48**, 129 (1930), besonders im Öl von Panuco (Mexiko), Persien, Argentinien, doch kommt nach W. Shirey [Ind. engin. Chem. **23**, 1151 (1931)] Erdöl asche als praktische Quelle für seltene Elemente nicht in Betracht.

² Zitiert zum Teil nach Koetschau: Erdöl und verwandte Stoffe. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1929.

Tabelle 26. In rohen Erdölen gefundene Schwefelmengen¹.

Herkunft des Öles	S-Gehalt %	Herkunft des Öles	S-Gehalt %
Elsaß	0,34—0,67	Indiana	0,48
Pechelbronn	0,66	Kanada	0,55—1,0
Wietze (leicht)	0,60	Panhandle (Texas)	0,6
„ (schwer)	1,24	Pecos (West-Texas)	1,25—1,75
Baku	0,064—0,29	Winkler (West-Texas)	1,50—1,75
Japan	bis 0,83	Crane Upton (West-Texas)	2,0
Kentucky	0,12—0,49	Smackover (Arkansas)	2,0
Illinois (Ost)	0,24	Kalifornien	0,34—3,55
Big Lake (Texas)	0,4	Mexiko	bis 5,3

Die systematische Ermittlung der chemischen Zusammensetzung der Erdöle erfolgt unter vorangehender Abscheidung der Basen mit verdünnter Schwefelsäure und der sauren Bestandteile mittels Soda (Carbonsäuren) bzw. Natronlauge (Phenole) hauptsächlich an den Destillaten gemäß S. 212; insbesondere sind die im Kapitel „Braunkohlenteer“, S. 485f., eingehend beschriebenen Methoden heranzuziehen.

Kohlenwasserstoffe.

Die Isolierung einzelner Erdöl-Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande ist infolge der außerordentlich großen Zahl gleichzeitig anwesender homologer und isomerer Verbindungen sehr schwierig, besonders da man bei den gesättigten Paraffin- oder Naphthen-Kohlenwasserstoffen mangels chemischer Reaktionsfähigkeit dieser Kohlenwasserstoffe ausschließlich auf physikalische Trennungsmethoden, in erster Linie fraktionierte Destillation (bei den festen Kohlenwasserstoffen auch fraktionierte Krystallisation), angewiesen ist. Immerhin gelang es bereits, eine Anzahl mehr oder weniger einheitlicher Kohlenwasserstoffe aus Erdölen abzuscheiden (s. Tabelle 27 und 28).

Tabelle 27. In Erdöl gefundene, gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe.

Bezeichnung	Kp. °C	Schmp. °C	d (flüssig) g/l
Methan (CH ₄)	- 162	— 186	415 bei — 164 ⁰
Äthan (C ₂ H ₆)	- 84		446 „ 0 ⁰
Propan (C ₃ H ₈)	- 38		536 „ 0 ⁰
	- 45		
Butane (C ₄ H ₁₀)			
Normalbutan [CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃]	1		600 0 ⁰
2-Methylpropan [CH · (CH ₃) ₃]	- 17		
Pentane (C ₅ H ₁₂)			
Normalpentan [CH ₃ (CH ₂) ₃ CH ₃]	38		626,3 „ + 17 ⁰
2-Methylbutan			
[(CH ₃) ₂ · CH · C ₂ H ₅]	30		638,5 „ 14 ⁰
2,2-Dimethylpropan [C(CH ₃) ₄]	9	— 20	

¹ Engler-Höfer 1, 568 u. 470; Angaben für Wietzer Öl nach Feststellungen der D.E.A.; nordamerikanische Öle nach D. L. Jacobson: Oil Gas Journ. 27, Nr. 46, 116 (1929).

Fortsetzung der Tabelle 27 von S. 131.

Bezeichnung	Kp. °C	Schmp. °C	
Hexane (C_6H_{14})			
Normalhexan [$CH_3(CH_2)_4CH_3$].	+ 71	663,0	17 ⁰
3-Methylpentan			
[$C_2H_5CH(CH_3)C_2H_5$] . . .	64	118 ¹	676,5 .. 20,5 ⁰
2-Methylpentan			
[$(CH_3)_2 \cdot CH \cdot C_3H_7$] . . .	62	— 142 ¹	676,6 .. 0 ⁰
2.3-Dimethylbutan			
[$(CH_3)_2CH \cdot CH(CH_3)_2$] . .	58	668,0	17,5 ⁰
2.2-Dimethylbutan			
[$(CH_3)_3 \cdot C \cdot C_2H_5$]	49	648,8	20 ⁰
Heptan (C_7H_{16})	98,4	700,6	0 ⁰
Octan (C_8H_{18})	125,5	718,8	0 ⁰
Nonan (C_9H_{20})	149,5	— 51	733,0
Decan ($C_{10}H_{22}$)	173	— 32	745,6
Undecan ($C_{11}H_{24}$)	194,5	— 26,5	774,5
Dodecan ($C_{12}H_{26}$)	214	— 12	773,1
Tridecan ($C_{13}H_{28}$)	234	— 6,2	775,5
Tetradecan ($C_{14}H_{30}$)	252,5	+ 5,5	775,8
Pentadecan ($C_{15}H_{32}$)	270,5	+ 10	775,8
Hexadecan ($C_{16}H_{34}$)	287,5	+ 18	775,4
Heptadecan ($C_{17}H_{36}$)	303	+ 22,5	776,7
Octadecan ($C_{18}H_{38}$)	317	+ 28	776,8
Nonadecan ($C_{19}H_{40}$)	330	+ 32	777,4
Eikosan ($C_{20}H_{42}$)	205 (15 mm)	+ 36,7	777,9
Heneikosan ($C_{21}H_{44}$)	215 (15)	+ 40,4	
Dokosan ($C_{22}H_{46}$)	224,5 (15)	+ 44,4	778,2
Trikosan ($C_{23}H_{48}$)	234 (15)	+ 47,7	778,5
Tetrakosan ($C_{24}H_{50}$)	243 (15)	+ 51,1	778,6
Pentakosan ² ($C_{25}H_{52}$)	282—284 (40)	54	
Hexakosan ² ($C_{26}H_{54}$)	295—296 (40)	55—56	
Heptakosan ($C_{27}H_{56}$)	270 (15)	+ 59,5	779,6
Octakosan ² ($C_{28}H_{58}$)	316—318 (40)	60	
Nonakosan ² ($C_{29}H_{60}$)	346—348 (40)	62—63	
Hentriakontan ($C_{31}H_{64}$)	302 (15)	+ 68,1	780,8
Dotriakontan ($C_{32}H_{66}$)	310 (15)	+ 70	781,0
Pentatriakontan ($C_{35}H_{72}$)	331 (15)	+ 74,7	781,8

bei dem
Schmelz-
punktTabelle 28. In Erdöl gefundene, gesättigte Naphtenkohlenwasserstoffe³.

Bezeichnung	Kp. °C	\bar{d} g/l bei °C	n_D^{20}	Herkunft
Cyclopentan (C_5H_{10}) . . .	49	—	—	Kaukasus, auch Amerika
Hexanaphthene (C_6H_{12}): Methylcyclopentan . . .	73	749 (20)	1,4101	Kaukasus, Amerika, Rumänien
Cyclohexan.	81	778,8 (19,5)	1,4264	dgl.

¹ Bureau of Standards Journ. Res. 5, 933 (1930).² Ch. Mabery: Petroleum Review; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 27, 27 (1920); sonstige Literatur über gesättigte Kohlenwasserstoffe s. Engler-Höfer: Das Erdöl, 1. Aufl., Bd. 1, S. 239 f.³ Soweit nicht anders vermerkt, nach Beilstein, 4. Aufl., Bd. 5. Nähere Literaturangaben s. auch Naphtali: Naphthensäuren, S. 93—100. Stuttgart 1927.

Fortsetzung der Tabelle 28 von S. 132.

Bezeichnung	Kp. °C	$\frac{d}{g/l}$ bei °C	n_D^{20}	Herkunft
Heptanaphthene (C_7H_{14}):				
Cycloheptan	118 (726 mm)	810,8 (20) $\frac{1}{2}$	1,4452	Kaukasus
Methylcyclohexan	100—101	762,4 (17,5)	—	Kalifornien, Japan
Heptanaphthen	98,5—101,0	741,9 (20)	—	Peru ¹
Octonaphthene (C_8H_{16})	119	758,1 (17)	—	Rußland ²
	119	750,3 (18)	—	
	122—123	763,6 (17)	—	
	122—124	766,9 (20)	—	Peru ¹
	114,5—117	752,6 (20)	—	
Nonanaphthene (C_9H_{18}):				
1.3-Dimethyl-5-äthyl- cyclopentan	135,5	770,0 (20)	1,4213	Rußland
1.3-Dimethyl-2-äthyl- cyclopentan	135—137	770,3 (20)	—	„ (Apscheron)
Nonanaphthen	135—136	765,2 (20)	—	
Hexahydro-pseudocumul .	140—145	784,4 (20)	1,4332	Japan ³
Nonanaphthen	130,5—131,5	773,1 (20)	—	Peru ¹
Decanaphthene ($C_{10}H_{20}$):				
α -Decanaphthen	160—162	783,0 (15)	—	Apscheron
1.3-Dimethyl-5-äthyl- cyclohexan (?)	168,5—170 (752 mm)	792,9 (20)	—	„
Isodecanaphthen	150—152	804,3 (0)	—	Balachany, Peru ¹
dgl.	—	807,2 (0)	—	Bibi-Eybat
Undecanaphthene ($C_{11}H_{22}$)	179—181	811,9 (0)	—	Baku
	196—197	772,9 (20)	1,4219	Kanada
	195	804,4 (20)	1,4403	Kalifornien
	190—192	806,1 (20)	1,4482	Japan, Peru ¹
	196—197	801,0 (20)	—	Baku
Dodecanaphthene ($C_{12}H_{24}$)	212—214	785,4 (20)	1,4212	Kanada
	216	816,5 (20)	1,4649	Kalifornien
	212—214	816,5 (20)	1,4535	Japan
	211—213	797,0 (20)	1,4350	Ohio, Peru ¹
	230—232	813,4 (20)	1,4745	Kalifornien
Tridecanaphthene ($C_{13}H_{26}$)	228—230	808,7 (20)	1,444	Kanada
	223—225	805,5 (20)	1,4400	Ohio
	240—241	839,0 (0)	—	Baku
Tetradecanaphthene ($C_{14}H_{28}$)	144—146 (50 mm)	815,4 (20)	1,4423	Kalifornien
	141—143 (50 mm)	809,9 (20)	1,449	Kanada
	138—140 (30 mm)	812,9 (20)	1,4437	Ohio, Peru ¹

¹ Seyer u. Rees: Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada [3] **22**, 359 (1928); s. auch ebenda **20**, 193 (1926).

² Zitiert nach Zelinsky, Ber. **57**, 58 (1924); daselbst weitere Literatur.

³ Bull. Inst. physical chem. Res. (Abstracts) Tokyo **1**, 8 (1928).

Fortsetzung der Tabelle 28 von S. 133.

Bezeichnung	Kp. °C	$\frac{d}{g/l}$ bei °C	n_D^{20}	Herkunft
Pentadecanaphthene (C ₁₅ H ₃₀)	246—248 (korr.)	829,4 (17)	—	Baku
	160—162 (50 mm)	817,1 (20)	—	Kalifornien
	159—160 (50 mm)	819,2 (20)	1,452	Kanada
	152—154 (30 mm)	820,4 (20)	1,4480	Ohio
Hexadecanaphthen (C ₁₆ H ₃₂)	164—168 (30 mm)	825,4 (20)	1,4510	„
Heptadecanaphthen (C ₁₇ H ₃₄)	177—179 (30 mm)	833,5 (20)	1,4545	„
Nonadecanaphthen (C ₁₉ H ₃₈)	210—212 (50 mm)	820,8 (20)	1,4515	Pennsylvanien
Heneikosanaphthen (C ₂₁ H ₄₂)	230—231 (50 mm)	842,4 (20)	—	„
Dokosanaphthen (C ₂₂ H ₄₄)	240—242 (50 mm)	829,6 (20)	—	„
Trikosanaphthen (C ₂₃ H ₄₆)	258—260 (50 mm)	856,9 (20)	1,4714	„
Tetrakosanaphthen (C ₂₄ H ₄₈)	272—274 (50 mm)	859,8 (20)	1,4726	„
Hexakosanaphthen (C ₂₆ H ₅₂)	280—282 (50 mm)	858,0 (20)	1,4725	„

An aromatischen Kohlenwasserstoffen wurden unter anderem nachgewiesen: Benzol, Toluol, m- und p-Xylol, Mesitylen, Pseudocumol und Äthylbenzol, und zwar in fast allen Erdölsorten, aber vorzugsweise im kalifornischen Öl.

Die besonders von Lissenko, Beilstein, Kurbatoff, Wreden, Markownikoff, Kishner und Aschan studierten Naphthene C_nH_{2n} sind, soweit ihre Konstitution aufgeklärt ist, überwiegend nicht hydroaromatische Kohlenwasserstoffe (Cyclohexanderivate), sondern leiten sich anscheinend meistens vom Cyclopentan ab. Wie aus Tabelle 27 und 28 hervorgeht, zeigen sie bei gleicher C-Atomzahl wesentlich höhere spez. Gew. als die Paraffin-Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich ferner durch viel tiefere Erstarrungspunkte und durch größere Löslichkeit in Anilin (s. S. 210) unterscheiden. Als gesättigte Verbindungen reduzieren sie Permanganat nicht und reagieren auch nicht mit konz. Schwefelsäure. Chlor und Brom wirken substituierend, verdünnte HNO₃ gibt, wenn auch schwierig, unter g Bedingungen Nitroprodukte, konz. HNO₃ liefert unter oxydativer Spaltung des Polymethylenringes zweibasische Säuren [z. B. aus Cyclopentan Glutarsäure (COOH)(CH₂)₃(COOH), aus Cyclohexan Adipinsäure (COOH)(CH₂)₄(COOH)]. Über Trennung von Naphthenen und Paraffinen mit Hilfe von Bakterien s. S. 529. Die Cyclohexanderivate können durch katalytische Dehydrierung in aromatische Kohlenwasserstoffe übergeführt¹ und als solche identifiziert werden.

Außer den einfachen Naphthenen C_nH_{2n} finden sich in den höhersiedenden Erdölfractionen auch di- und polycyclische Naphthen-Kohlenwasserstoffe (Polynaphthene) C_nH_{2n-2} , C_nH_{2n-4} usw., die im einzelnen noch nicht isoliert wurden, wie die genauere Kenntnis der Erdölbestandteile bisher überhaupt auf die bis etwa 300° siedenden Fractionen beschränkt ist. Nach Marcusson¹ sind die nicht mit Formaldehyd- H_2SO_4 reagierenden gesättigten Polynaphthene die Hauptträger der Viscosität der russischen Mineralschmieröle; Polynaphthene C_nH_{2n-4} bilden den Hauptbestandteil des Paraffinum liquidum² (S. 286). Die flüssigen Paraffin-Kohlenwasserstoffe sowie die mit Formaldehyd- H_2SO_4 reagierenden Olefine, ungesättigten Naphthene und Aromaten zeigen geringere Viscosität. Analog stellte H. M. Smith³ durch selektive Extraktion eines amerikanischen Schmieröles mit Aceton bei 38° und 50° fest, daß die am leichtesten löslichen, spezifisch schweren, wasserstoffärmsten Fractionen der Formel C_nH_{2n-6} (vermutlich Aromaten) weniger viscos waren als die folgenden, leichteren, deren Formeln C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-2} das Vorliegen von Polynaphthenen andeuteten.

Saure Bestandteile.

Zur näheren Aufklärung der Konstitution der höhersiedenden Erdöl-Kohlenwasserstoffe scheinen die neueren Untersuchungen der Naphthensäuren⁴ beizutragen, da man diese Säuren als oxydativ entstandene Bruchstücke der größeren Kohlenwasserstoff-Moleküle ansehen und somit aus der Konstitution der Naphthensäuren Schlüsse auf diejenige der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe ziehen kann. Neben den als Pentamethylen-derivate mit längeren oder kürzeren aliphatischen Seitenketten erkannten Naphthensäuren finden sich aber auch Hexamethylen-carbonsäuren⁵ und vor allem, besonders in den niedrigmolekularen, aber auch in den höhermolekularen Naphthensäurefractionen, reichliche Mengen von Fettsäuren (Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Arachinsäure)⁶. Da außerdem noch zahlreiche isomere, primär und sekundär substituierte, mono- und bicyclische Säuren gefunden wurden, so steht man trotz vieler Arbeit erst am Anfang einer Entwirrung des Problems. (Näheres über Naphthensäuren s. S. 433.) Eine Übersicht über den Naphthensäuregehalt verschiedener roher Erdöle gibt Tabelle 29 (s. S. 136).

Neutrale Sauerstoff- und Schwefelverbindungen.

Neutrale Oxydationsprodukte bzw. Sauerstoffverbindungen sind die Erdölharze und Asphaltstoffe (letztere zum Teil auch schwefelhaltig). Die sog. Asphaltene sind in niedrigsiedendem Benzin unlöslich (vgl. S. 164) und können durch dieses ausgefällt werden; die Harze lassen sich dann durch Fullererde adsorbieren, aus welcher sie mittels $CHCl_3$ extrahiert werden

¹ Marcusson: Chem.-Ztg. **35**, 729 (1911); **37**, 565 (1913).

² Marcusson u. Vielitz: ebenda **37**, 550 (1913).

³ H. M. Smith: U.S.-Department Commerce, Bureau of Mines **1930**, Techn. Paper 474, 1—32.

⁴ Zelinsky: Ber. **57**, 42 (1924); J. v. Braun: Liebigs Ann. **490**, 100 (1931).

⁵ Tschitschibabin: Les Acides du Pétrole de Bakou, 11. Congrès de Chimie industrielle. Paris 1931.

⁶ Y. Tanaka u. T. Kuwata: Journ. Fac. Engin., Imp. Univ. Tokyo **17**, 293 (1928).

Tabelle 29. Naphthensäuregehalt verschiedener Rohöle¹.

Herkunft	SZ.	Naphten- säuren % ²	Herkunft	SZ.	Naphten- säuren % ²
Amerikanische Öle			Potok, paraffinarm	0,84 bis 2,38	0,42 bis 1,19
Boston (Louisiana)	1,40	0,70	Mrasnak, paraffinarm		
Gulf Coast Rohöl . dasselbe, 300 Sayb.	1,20	0,60	Rumänische Öle		
Destillat	2,48	1,24	4 Sorten, paraffinhaltig	0,098 bis	0,049 bis
Venezuela, 500 Sayb.			4 Sorten, paraffinarm	0,980	0,49
Destillat	2,01	1,00		2,38 bis	1,19 bis
Winkler County (Texas)	0,60	0,30		4,76	2,38
Howard County (Texas)	0,15	0,07	Russische Öle		
Saginow (Michigan)	0,05	0,03	Balachany	1,4	0,700
Mid-Continent	0,08	0,04	Bibi-Eybat	1,008	0,502
Pennsylvanien	0,06	0,03	Sabuntschi	1,456	0,728
Südkalifornien	0,2 bis 0,6	0,1 bis 0,3	Surachany, weiß	0,084	0,042
			„ rot	0,560	0,280
Galizische Öle			„ schwer	0,434	0,217
Boryslaw, paraffinreich	0,14	0,07	Binagady	1,904	0,952
			Swjatoj	1,736	0,868

können. Nach Ssachanen und Wassiliew³ haben die neutralen Erdölharze tief schwarzrote Farbe und hohes Färbevermögen. Ihre Anwesenheit bedingt fast ausschließlich die Farbe der Erdöldestillate. Ein russisches Erdöl und seine Destillate enthielten z. B. Erdölharze in nachstehenden Mengen:

Russisches Erdöl	Kerosin	Maschinenöl	Zylinderöl	Goudron	Asphalt
% 8,24	0,07	0,57	5,81	7,38	21,0

Der Schwefelgehalt dieser Harze betrug in der Kerosinfraktion 1,80% und nahm in die höheren Fraktionen ab (bei Goudronharz z. B. nur 0,51%). Der Sauerstoffgehalt des Harzes aus Kerosin betrug 10,33%. Auch er nahm mit steigender Fraktion ab und betrug bei Goudronharz 4,99%. Neutrale Erdölharze sind nur Oxydations-, nicht Kondensationsverbindungen der Kohlenwasserstoffe. Der Sauerstoffgehalt der neutralen Erdölharze ist ebenso groß oder größer als der der Asphaltene. Wahrscheinlich ist die Oxydation der Erdölharze zu Asphaltenen nicht unter Sauerstoffbindung, sondern unter Wasserabspaltung beim Zusammentritt mehrerer polycyclischer Erdölharzmoleküle zum komplizierteren Asphaltenmolekül vor sich gegangen. Asphaltene und Erdölharze reagieren mit Formaldehyd und Schwefelsäure unter Bildung schwer löslicher Formolite; bei der Oxydation mit Permanganat in Pyridinlösung ergeben sie harzartige rotbraune Säuren. Sauerstoff und Schwefel liegen in diesen Körpern in Brückenbindungen vor, die Verbindungen sind ungesättigter Natur.

Basische Bestandteile.

Als Nebenbestandteile finden sich im Erdöl, besonders im kalifornischen Öl, Pyridin-, Hydropyridin-, Chinolin- und Hydrochinolinbasen, die von der Verwesung der marinen Tierreste, dem wahrscheinlichen Ursprungsmaterial des Erdöls, herühren dürften.

¹ Die Daten der amerikanischen Erdöle nach Privatmitt. von F. A. Hessel.

² Berechnet unter der Annahme eines mittleren Mol.-Gew. der Naphthensäuren von 280.

³ Ssachanen u. Wassiliew: Petroleum 21, 1441 (1925); 23, 1618 (1927).

Optisch-aktive Bestandteile.

Die meisten Erdöle drehen die Polarisationsebene, ein Umstand, der auf die Entstehung des Erdöls bzw. von Teilen desselben aus organisierter Materie hinweist (Näheres s. S. 150).

III. Technische Klassifizierung der Erdöle.

(Bearbeitet von M. Naphtali.)

Technisch teilt man die Erdöle nach der Art der im Einzelfall überwiegenden Kohlenwasserstoffe ein. So unterscheiden Ssachanen und Wirabianz¹ 5 Klassen von Erdölen (s. Tabelle 30):

Tabelle 30. Haupteigenschaften der 5 Erdölklassen nach Ssachanen und Wirabianz.

Klassen der Erdöle	Festes Paraffin	Harze und Asphal- tene	d_{15} der Fraktion 250 300°		Zusammensetzung der Fraktion: 250- 300°			über 300° siedenden Rück- standes g/l
			vor	nach	Methan- kohlen- wasser- stoffe	Naph- thene	Aroma- tische Kohlen- wasser- stoffe	
			dem Entfernen der aromatischen Kohlenwasserstoffe g/l	g/l				
Methanerdöle	1,5—10	bis 5—6	815—835	800—808	46—61	22—32	12—25	897—929
Methannaph- thenerdöle .	1-		839—851	818—828	42—45	38—39	16—20	897—908
Naphthen- erdöle . . .	Spuren	5—6	858—869	847—863	15—26	61—76	8—13	895—912
Aromatische Methannaph- thenerdöle .	0,5—1		847—870	813—841	27—35	36—47	26—33	921—949
Aromatische Naphthen- erdöle . . .	< 0,5	20	872—890	844—866	0— 8	57—78	20—35	950—970

Tabelle 31. %-Gehalt der unter 300° siedenden Erdölfraktionen an Aromaten (A), Naphthenen (N) und Paraffin- oder Methankohlenwasserstoffen (M) nach Ssachanen und Wirabianz.

Erdöl- fraktionen Kp. °C	Bibi-Eybat			Dossor			Mexia (Texas)			Tonkawa (Oklahoma)			Davenport (Oklahoma)			Huntington Beach (Kalifornien)		
	A	N	M	A	N	M	A	N	M	A	N	M	A	N	M	A	N	M
60— 95	3	40	57	3	29	68	29	17	54	6	26	68	5	21	74	4	31	65
95—122	3	52	45	2	52	46	21	22	57	8	34	58	7	28	65	6	48	46
122—150	7	66	27	4	61	35	19	23	58	12	43	45	12	33	55	11	64	25
150—200	12	69	19	7	69	24	16	21	63	20	41	39	16	29	55	17	61	22
200—250	22	51	27	9	67	24	12	20	68	22	34	44	17	31	52	25	45	30
250—300	30	41	29	13	61	26	12	29	59	25	29	46	17	32	51	29	40	31

Gebräuchlicher ist die Einteilung in nur 2 Hauptklassen, „paraffinbasische“ und „naphthenbasische“ Öle, wobei der Ausdruck „Basis“ nicht chemisch, sondern im Sinne von „Grundlage“ zu verstehen ist. Die Übergangstypen

werden als „gemischtbasisch“ (den Paraffinbasisölen ähnlicher) und „hybrid“ oder „zwitterbasisch“¹ (den Naphthenbasisölen ähnlicher) bezeichnet. Die für die Verarbeitungsmöglichkeiten wichtige „Basis“ kann durch Interpretation eines aus den Destillaten im Laboratorium ermittelten Dichtediagrammes durch Vergleich mit typischen Ölen bestimmt werden. Eine praktische, nach den Erfahrungen des Bureau of Mines bei einigen 100 Rohölproben aus allen Weltteilen erprobte Methode beruht auf folgender Feststellung:

1. Zeigt die unter Atmosphärendruck zwischen 250 und 275⁰ übergehende Fraktion (1. Schlüsselfraktion) eine Dichte von 40⁰ A.P.I. oder mehr ($d_{15,6}^{20}$ 823 g/l oder darunter), so ist das Öl paraffinbasisch; zeigt sie 33⁰ A.P.I. oder weniger (858 g/l oder darüber), so ist das Öl naphthen- oder hybridbasisch. Öle mit Dichten zwischen 33 und 40⁰ A.P.I. sind gemischtbasisch.

2. Liegt der Trübungspunkt der unter 40 mm Druck erhaltenen Fraktion von 275—300⁰ (2. Schlüsselfraktion) unter — 15⁰, so ist Paraffin abwesend, das Öl somit naphthenbasisch; liegt er darüber, so handelt es sich um die anderen 3 Typen.

Tabelle 32. Analysen amerikanischer Rohöle und Produktionsmengen einige

Staat	1. Kalifornien				
Bezirk	Kern County	Kern County	Ventura	Los Angeles	Sta. Barbara
Feld	Lost Hills	Buena Vista	—	Montebello	Cat Canyon
d_{15}^{20} g/l	956	869	875	916	960
Fließpkt. (Pour point) ⁰	unter — 15	unter — 15	+ 2	unter — 15	— 1
Farbe	—	—	braunschwarz		
S-Gehalt %	0,85	0,50	1,15	0,75	4,1
Benzin %	5,1	36	28,6	10,6	9,8
(Kp. < 200 ⁰) d_{15}^{20} g/l . .	798	761	749	800	781
Petroleum %	—	—	4,4	—	—
(Kp. 200—275 ⁰) d_{15}^{20} g/l	—	—	820	—	—
Gasöl ² { %	19	21,8	17,2	28,1	25,5
d_{15}^{20} g/l	868	862	847	866	854
leicht %	8,8	5,7	8,5	9,8	5,6
d_{15}^{20} g/l	917—940	904—921	873—898	890—907	906—923
Schmieröl- destillat ³ { mittel %	5,5	3,7	4,9	9,3	5,6
d_{15}^{20} g/l	940—953	921—932	898—911	907—920	923—936
schwer %	12,4	6,9	4,5	6,9	7,8
d_{15}^{20} g/l	953—967	932—948	911—923	920—929	936—949
Gesamtdestillat %	50,8	74,1	68,1	64,7	54,3
Rückstand %	46,2	22,9	28,9	32,3	42,7
Rückstand, Conradson- Test %	13,2	9,9	15,1	10,4	15,6
Conradson-Test des Roh- öls %	6,1	2,3	4,4	3,4	6,7
Gruppe (Basis)	Naphthen		Gemischt	Zwitter	Gemischt
Tiefe des Bohrlochs in m	—	—	1098—1174	732	793—915
Produktion { 1929	41 700				
in 1000 t { 1931 ⁴	26 900				

¹ N. A. C. Smith u. E. C. Lane; Bull. 291, Bureau of Mines; Analyses of Representative Crude Petroleum, USA. Government Printing Office 1928.

² Gasöl = Fraktion mit Kp. > 275⁰, $d_{15,6}^{20} > 0,825$ und Viskosität unter 50 sec Saybolt-Univ. bei 37,8⁰.

³ Einteilung der Schmieröle nach der Viskosität (Saybolt-Univ.-sec bei 37,8⁰ C): leicht = 50—100 sec, mittelschwer = 100—200 sec, schwer = > 200 sec.

⁴ Erdöl u. Teer 8, 72 (1932).

Eine Übersicht über die technischen Eigenschaften verschiedener amerikanischer Rohöle nebst Angabe der „Basis“ zeigt nachstehende Tabelle 32 (Analysen von N. A. C. Smith und E. C. Lane¹, sowie von A. J. Kraemer und L. P. Calkin²). Die Eigenschaften der Erdöle sind aus den Analysen weniger Brunnen eines großen Bezirkes nicht ganz eindeutig erkennbar, da solche Resultate Schwankungen, insbesondere nach den verschiedenen Tiefen, unterliegen. Auch zeitlich können sich die Eigenschaften ändern. Immerhin kann man von gewissen typischen Eigenschaften der Öle der einzelnen Fundstätten sprechen. Maßgebend für die Bewertung sind in erster Linie Benzingeht, Menge und Qualität der Schmieröle. Der Paraffingehalt, der bisher für die Verarbeitung auf Schmieröl ungünstig war, kann neuerdings durch das Paraflow-Verfahren, s. S. 312, unschädlich gemacht werden. Hoher S- und Asphaltgehalt, zwischen welchen eine gewisse Parallelität besteht, erschweren im allgemeinen die Verarbeitung, solche Öle sind daher minder wertvoll. (Paraffin-, Asphalt- und Harzgehalt verschiedener Öle s. auch Tabelle 33, S. 141.)

Eine rein praktische Regel für die Schätzung des Asphaltgehaltes besteht darin, daß man den Koksrückstand (nach Conradson) des Rohöles mit 2,5 multipliziert.

Staaten. 1—5 nach Smith und Lane, 6—10 nach Kraemer und Calkin.

2. Texas				3. Kansas		
Carson	Chambers	Limestone	Liberty	Allen	Butler	Neosho
Amarillo	Barbers Hill	Mexia	N. Dayton	Jola	Potwin	Urbana
829	858	847	899	937	807	876
+10	unter — 15	— 6	unter — 15	— 15	— 4	unter — 15
grau-schwarz	dunkelgrün	braun-schwarz	—	braunschwarz		
0,36	0,67	0,19	0,50	0,66	0,14	0,32
30,9	31,0	17,3	9,8	—	45	17,3
730	757	768	796	—	730	754
8	5,5	28,4	—	2,1	17,1	9,5
806	825	807	—	800	813	814
14,8	18,6	14,8	45,4	13,7	9,2	19,4
840	854	844	884	868	851	847
10,9	8,0	12,5	11,8	13,4	8,4	12,9
857—873	885—906	859—879	924—937	883—902	858—883	867—887
3,8	4,7	7,2	7,2	6,6	4,4	8,2
873—879	906—912	879—902	937—939	902—915	883—895	887—905
—	5,9	—	8,6	7,2	—	0,6
—	912—918	—	939—942	915—930	—	905—906
68,4	73,7	80,2	82,9	43	84,1	64,9
28,6	23,3	16,8	14,1	54	12,9	32,1
8	5,6	9,9	3,3	13	9,6	12,1
2,3	1,3	1,7	0,5	7	1,2	3,9
Gemischt	Naphthen	Paraffin	Zwitter	Zwitter	Paraffin	Gemischt
936—939	1100	915—945	518	—	—	—
42 600				5 800		
46 900				5 700		

Kurze Charakterisierung der verschiedenen Erdöle. In den Vereinigten Staaten enthält 1. das Appalachische Gebiet (Pennsylvanien, West-Virginia, Ost-Ohio, Ost-Kentucky) die wertvollsten Öle. Sie sind nahezu S- und

¹ N. A. C. Smith u. E. C. Lane: l. c.

² A. J. Kraemer u. L. P. Calkin: Bureau of Mines, Techn. Paper 346 (1925).

Fortsetzung der Tabelle 32

Staat	4. Oklahoma		5. Pennsylvanien		6. Argentinien ¹
Bezirk	Okmulgee	Marshall	Alleghany	Green County	Comodoro Rivadavia (Chubut)
Feld	Bald Hill	Arbuckle	—	—	—
d_{15} g/l	816	794	817	815	929
Fließpkt. (Pour point) ^o	unter — 15	unter — 15	— 1	— 4	— 9
Farbe	dunkelgrün	grün	dunkelrot ²	tiefdunkelrot ²	schwarz
S-Gehalt %	0,15	0,06	0,19	0,08	0,17—0,24
Benzin { %	37,6	46,2	23,8	29,0	4,9
(Kp. < 200°) d_{15} g/l	737	726	736	745	756
Petroleum { %	10,8	17,8	16,8	18,7	1,7
(Kp. 200—275°) d_{15} g/l	810	804	792	803	798
Gasöl ³ { %	13,6	7,9	11,5	13,5	10,9
d_{15} g/l	844	839	828	837	852
leicht %	10,5	7,8	17,8	10,9	6,6
d_{15} g/l	860—879	842—863	833—856	845—864	877—902
Schmieröl-destillat ⁴ { %	5,7	5,3	2	3,8	4,7
d_{15} g/l	879—892	863—879	856—859	864—870	902—912
schwer %	1,5	—	—	—	7,9
d_{15} g/l	892—895	—	—	—	912—925
Gesamtdestillat %	79,7	85	71,9	75,9	31,7
Rückstand %	17,3	12	25,1	21,1	63,2
Rückstand, Conradson-Test %	4,3	2,2	0,6	1,6	10,5
Conradson-Test des Rohöls %	0,7	0,3	0,2	0,3	6,6
Gruppe (Basis)	Gemischt	—	Paraffin	—	Zwitter
Tiefe des Bohrlochs in m	—	137	—	—	—
Produktion { 1929	36 000	—	1 690	—	—
in 1000 t { 1931 ⁵	25 000	—	1 666	—	—

N-frei, arm an Asphaltstoffen und liefern neben Paraffin wertvolle Schmier-, besonders Zylinderöle. Vielfach sind sie hell, d. h. rotbraun mit grüner Fluorescenz, wie die pennsylvanischen, die ihre Asphaltstoffe zufolge selektiver Adsorption bei der Wanderung durch entsprechende Gesteinsschichten verloren haben⁶ und zum Teil klar durchsichtig sind. Sie haben $d_{15} \sim 0,80—0,82$ (aber auch 0,77).

2. Ohio- und Indianaöle sind etwas schwerer, $d_{15} \sim 0,83—0,85$, und enthalten mehr Naphthene sowie 0,35—1,1% S.

3. Texas-Öle, $d_{15} = 0,91—0,92$, siehe Tabelle 32.

4. Kalifornische Öle, teils mittelschwer, teils schwer, enthalten wenig oder kein Paraffin, sind reich an Naphthenen, Aromaten, ungesättigten Kohlenwasser-

¹ Einige Öle haben nach Bureau of Mines, Technical Paper 346, hohen Gehalt an Paraffin.

² In der Durchsicht Nr. 6 bzw. Nr. 8 im Union-Colorimeter (S. 320).

³ Gasöl = Fraktion mit Kp. > 275°, $d_{15,6} > 0,825$ und Viscosität unter 50 sec Saybolt-Univ. bei 37,8°.

⁴ Einteilung der Schmieröle nach der Viscosität (Saybolt-Univ.-sec bei 37,8° C): leicht = 50—100 sec, mittelschwer = 100—200 sec, schwer = > 200 sec.

⁵ Erdöl u. Teer 8, 72 (1932).

⁶ Leslie: Motor Fuels, S. 37. New York 1923.

von S. 138/39.

7. Venezuela		8. Mexiko		9. Kolumbien	10. Kanada
		Süden leichtes Öl	Norden schweres Öl	Magdalenen- strom-Gebiet	
Mene Grande	Lake Maracaibo	Tuxpan	Topila	Barranca Bermeja	New Brunswick
—	—	Portrero de Llano	Corona Petrol. Co.	Tropical Oil Co.	Stony Creek
959	947	906 (926)	952	883	839
unter —	15	— 1	+ 4	unter — 15	— 7
dunkel			schwarz		grün
2,65	2,51	3,53	4,55	0,70	0,10
9,2	14,6	15,9	8,3	25,7	18,8
787	766	741	762	757	734
—	—	7,6	3,4	—	12,1
—	—	808	807	—	802
16,6	15,2	9,1	14,4	17,6	10,2
868	863	899 ¹	853	856	825
7,4	7,5	9,5	7	8,3	12,2
909—930	907—930	874—905	890—909	891—914	831—856
6,7	4,2	9,3	9,5	6,4	1,7
930—949	930—943	905—921	909—930	914—925	856—860
5	11,8	—	2,8	7,0	—
949—966	943—953	—	930—935	925—935	—
44,9	53,3	51,4	45,4	67,4	55
% —	46,6	48,6	54,6	32,6	45
d ₁₅ g/l —	1035	964	1038	1019	—
19,1	22,4	21,6	21,4	12,9	3,2
—	10,4	10,5	12,7	4,2	1,4
— Naphthen	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
19 000		—	—	—	—
16 500		—	—	—	—

stoffen und an Asphalt, enthalten viel Schwefel und als besonderes Charakteristicum bis zu 2,4% Stickstoff in Form von pyridin- und hydropyridinartigen, auch chinolinartigen Basen. Auch größere Mengen Phenole kommen vor.

Tabelle 33. Gehalt verschiedener Erdöle an Paraffin, Asphaltene und neutralen Harzen nach Ssachanen und Wirabianz¹.

	Grosny, paraffinreich	Grosny, paraffinarm	Grosny, schwer, paraffinarm	Mal kop	Ssurachany	Balachany	Bibi-Eybat	Binagady	Dossor	Mexia (Texas)	Tonkava (Oklahoma)	Davenport (Oklahoma)	Huntington Beach (Kalifornien)
¹⁵ g/	844	860	877	848	860	867	865	921	862	845	821	796	897
% Paraffin . . .	6,5	0,5	0,2	0,6	2,5	0,8	1,3	0,7	Spu.	1,4	1,8	1,3	1,9
% Asphaltene . .	0,9	1,5	2,0	0,3	0,0	0,0	0,3	0,6	0,0	1,3	0,2	0,0	4,0
% Neutrale Harze		8,0	10,0	6,5	4,0	5,0	9,0	12,0	2,0	5,0	2,5	1,3	19,0

¹ Auffallend hoch; offenbar liegt bei Kraemer u. Calkin ein Druckfehler vor.

² Ssachanen u. Wirabianz: Petroleum 25, 867 (1929).

Mexiko-Öl steht dem Texasöl nahe, es ist sehr schwer, $d_{15} = 1,06$, reich an S (bis zu 5,3%) und vor allem sehr asphaltreich (Panuco-Öle).

Kanada-Öl, $d_{15} = 0,84$ — $0,88$, ist arm an Benzin und Leuchtöl, die niederen Fraktionen bestehen meist aus Naphthenen, Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Die Eigenschaften anderer amerikanischer Vorkommen, wie Venezuela, Kolumbien, Argentinien, siehe Tabelle 32.

Die Haupterdfelder Rußlands liegen im Baku-Distrikt, ferner in Grosny, im Maikop-Gebiet und im Emba-Distrikt. In Baku¹ unterscheidet man die Ölfelder von Balachany, Bibi-Eybat und Ssurachany. Balachany-Öl, $d_{15} = 0,86$ bis $0,88$, ist fast frei von S, O und N, arm an Paraffin und gibt etwa 1,5% Koksrückstand. Destillation ergibt 3—4% Rohbenzin, bis 35% Leuchtöl und etwa 62% flüssige Rückstände (Masut, $d_{15} \sim 0,912$, $E_{50} = 8,5$ — $10,0$, Flammpunkt P.-M. 150—170°). Dieser Masut ist das beste Rohmaterial für die russischen Schmieröle. Er ergibt bei weiterer Dampfdistillation z. B. 25% Solaröl ($d_{15} = 0,86$ bis $0,89$), 7,5% Spindelöl ($0,89$ — $0,90$, $E_{50} = 2$ — 3), 24% Maschinenöl ($0,905$ — $0,912$, $E_{50} = 6,5$ — 7), 1,5% Zylinderöl ($0,912$ — $0,920$, $E_{100} \sim 2$, Flammpunkt o. T. $\sim 230^\circ$), als Rückstand 40% Ölgoudron ($0,935$ — $0,945$). Das Bibi-Eybat-Öl hat in den leichten Fraktionen mehr leichte Grenzkohlenwasserstoffe, gibt aber einen viel schwereren Masut als Balachany-Öl. Am leichtesten ist das Ssurachany-Öl, das früher, aus den obersten Horizonten gewonnen, $d_{15} = 0,77$ — $0,78$ zeigte und fast vollständig bis 170° destillierte; mit Vertiefung der Bohrung zeigten sich Erdöle mit $d_{15} = 0,85$ — $0,86$; es hat von den Bakuer Ölen den höchsten Paraffingehalt (bis zu 2,5%). In Binagady (Insel Swjatoj), nicht weit von diesen Gebieten, finden sich dagegen Rohöle von $d_{15} = 0,930$, mit hohem Asphaltgehalt. Das ältere Grosny-Feld liefert Öle ($d_{15} = 0,970$ — $0,980$), ähnlich denen von Bibi-Eybat, hat aber 7—10% unter 100° siedendes Benzin ($d_{15} < 0,700$), einen Masut von $d_{15} = 0,940$ — $0,950$, S-Gehalt $\sim 0,12\%$. Das neue Grosny-Feld ergibt leichtere Öle ($0,840$ — $0,860$) und relativ die höchsten Paraffingehalte (4—6,5% Hartparaffin). Maikop-Öl ist durch hohen Gehalt an Aromaten ausgezeichnet. Die Emba-Öle (Ural) ähneln den pennsylvanischen, ihre Schmierölfractionen haben niedrige spez. Gew., hohe Flammpunkte, enthalten aber kein Paraffin.

Die deutschen Ölvorkommen haben neuerdings an Bedeutung wesentlich gewonnen, einmal durch größerer Ergiebigkeit bei Vertiefung der Bohrungen, sodann durch die Auffindung der sehr reichen Vorkommen in Thüringen (Volkenroda), siehe Tabelle 34, S. 143. Allerdings werden die Aussichten der Thüringer Erdölindustrie im Vergleich zur hannoverschen neuerdings (1932) weniger optimistisch beurteilt als in der ersten Zeit².

Die galizischen oder, wie man jetzt sagt, polnischen Öle nehmen eine Mittelstellung zwischen den paraffinreichen amerikanischen und den naphthenreichen russischen ein. Aromaten finden sich in manchen Sorten sehr reichlich, dagegen wenig Olefine, Acetylene und Terpene.

Tustanowice-Öle (Ostgalizien) sind paraffinreich (bis 12%), ihre Dichten 0,850—0,870. Diese Öle liefern gute Schmieröle mit geringem Gehalt an Asphaltstoffen. Westgalizische Öle sind paraffinfrei, reich an Benzin (Potok-Öl liefert über 30%), sie geben geringwertige Schmieröle, sind reich an Asphaltstoffen, ihr S-Gehalt schwankt in weiten Grenzen. Auch hier trifft man Übergangsprodukte mit gemischten Eigenschaften.

Von rumänischen Rohölen unterscheidet Edeleanu³ drei Typen: 1. leichte (0,77/82), z. B. Campeni, Pojana, Baicoi; 2. mittlere (0,82/86), z. B. Moinești, Bustenari, Campina, Solonti; 3. schwere (0,86/93), z. B. Gura-Oenitza, Moreni, Tintea. Alle drei bestehen in der Fraktion bis 150° aus vorwiegend verzweigten Grenzkohlenwasserstoffen, Naphthenen und Aromaten. In der Fraktion 150—300° finden sich bei 2 und 3 Naphthensäuren, bei 3 auch Terpene, bei allen Spuren

¹ Koetschau: Erdöl u. verwandte Stoffe, S. 684. Leipzig: Theodor Steinkopff 1930. v. Stahl: Petroleum 23, 520 (1927).

² Erdöl u. Teer 8, 296 (1932). Sehr eingehende Angaben über die deutschen Erdöle siehe im Bericht über die Erdöltagung in Hannover, Mai 1932. Ztschr. Dtsch. geol. Ges. 84, Heft 6, 361—512 (1932).

³ Edeleanu: Études des Pétroles Roumains. Bukarest 1913.

Tabelle 34. Produktion (1930/31) und Eigenschaften deutscher Erdöle.

	Wietze-Steinförde ¹		Hänigsen-Oberslaggen-Nienhagen		Edesse-Edemissen-Oßheim-Oberg (16 Proben)	Kaliwerk Vulkan- roda in Thüringen (54 Proben)
	Schweröl	Leichtöl	leicht (1 Probe)	schwer (7 Proben)		
Farbe	schwarzgrün	dunkelbraun	Auffallendes Licht schwarzgrün, durchscheinend braun	Auffallendes Licht bräunlichgrün, durchscheinend	Auffallendes Licht dunkelgrün, durchscheinend bräunlich	Auffallendes Licht hellgrün, durch- scheinend rötlich
d_{15}^4 g/l	—	—	—	—	851—860	834—859
d_{20}^4 g/l	943—952	880—882	—	—	—	—
Erstarrungspunkt °	U-Rohrmethode in mm —15 1—3 —3	1—5	—	—	—	—
Flammpunkt °	102—128 o. T.	26—27 o. T.	+ 5	+ 4 bis unter —18	—14 bis —20 noch flüssig	bei —20 noch flüssig
E_{20}	109,5—227	5,02—5,63	57 o. T.	36—108 o. T.	12—26 (Abel-Apparat)	unter —161/2 (Abel-Apparat)
E_{50}	—	—	3,75	—	2,03—2,8	1,19—1,4
Siedeverlauf ²	232—257	100—118	—	4—8,55	—	—
Siedebeginn °C	—	—	140	80—190	57—86	36—84
bis 120°	—	—	0	1,5 (1 Probe)	4—7	8—16
„ 150°	—	2,0—2,5	2	3—3,6	7—13	14—24
„ 200°	—	—	—	—	—	—
„ 250°	0—2,0	16,5—17,5	25	8,8 (1 Probe)	30,5—31	38—47
„ 275°	2,8—5,5	22,5—23,5	31	13—16	33—36,5	44—52
„ 300°	8,5—12,0	30,0—31,5	40	18—20	40—44	53—59
„ 300°	14,5—19,5	37,5—38,5	—	17—27	—	—
„ 325°	31,5—34,0	49,5—51,0	—	—	—	—
„ 350°	1,05—1,17	—	—	—	—	—
Hartasphalt %	—	—	—	0,06—0,26 3—3,7	0,07 (1 Probe) 1,7—3,7	0,015 (8 Proben) 2,3 (8 Proben)
Paraffingehalt %	—	—	—	—	—	—
% Koksrußstand bei der Rohöldestillation für die Paraffinbestim- mung	—	—	—	4,7 (1 Probe)	—	1,3 (5 Proben)
Erdölförderung in t 1930 ³	63 900	—	—	81 300	24 800	51 555
„ „ t 1931 ⁴	57 662	—	—	72 364	47 019	—

¹ Eigenschaften nach Offermann, s. Holde, 6. Aufl., S. 84; die Eigenschaften der übrigen Öle nach Angaben von Dr. O. Brück, Berlin. — ² Bei Wietze-Steinförde Öl im zollamtlichen Metallapparat, bei den übrigen Ölen im gläsernen Engler-Apparat ermittelt.

³ Erdöl u. Teer 7, 557 (1931). — * Ebenda 8, 58 (1932).

von S-Verbindungen. Der Rückstand von 1 und 2 ergibt viel, der von 3 sehr wenig Paraffin; entsprechend hat 1 wenig S, 2 und 3 haben viel S, Asphalt und Harz; s. auch die sehr eingehende neuere Untersuchung über rumänische Rohöle von Danaïla und V. Stoenescu¹.

Von dem Erdöl der Sundainseln ist das Sumatra-Öl sehr reich an Benzin (30—40%) und Leuchtöl (50%) und enthält viel niedrig siedende Naphthene und Aromaten. Java-Erdöle haben $d_{15} = 0,825$ bis zu 0,925 und 0,970, Paraffingehalt bis zu 8%. Sie enthalten hauptsächlich Naphthene, auch Paraffinkohlenwasserstoffe und Aromaten, fast keine Olefine. Borneo-Öle der drei oberen Horizonte sind schwer und dickflüssig, während der unterste Horizont ein Öl von 0,860 liefert.

Die Birma-Öle (Britisch-Indien) zeigen nach Kibling, daß (wie auch sonst häufig) nahe beieinander erbohrte Öle sehr verschieden zusammengesetzt sein können. Die Öle Unterbirmas zeigen $d_{15} = 0,810$ —0,825 oder auch 0,835—0,888, die von Oberbirma $d_{15} = 0,870$ —0,955, sind reich an Paraffin (5—11%) und enthalten vorwiegend Methanhomologe.

IV. Verarbeitung und Verwendung.

(Bearbeitet von M. Naphtali.)

Die Verarbeitung des Erdöls geschieht allgemein durch Destillation, größtenteils mit anschließender Raffination der Destillate, zum Teil auch der Rückstände. Durch die Destillation wird das Rohöl in leichte und schwere Benzine, Leuchtöl, Gasöl, gegebenenfalls auch Schmieröl, und Rückstand (Goudron) zerlegt. An die Stelle der Destillierkessel und Batterien von solchen treten neuerdings die Röhrenkessel mit den Fraktioniertürmen (fraktionierte Kondensation). Der Rückstand wird auf Asphalt verarbeitet oder auf Koks (Elektrodenkoks) weiterdestilliert. Das Schmieröl muß nötigenfalls entparaffiniert und das erhaltene Rohparaffin gereinigt werden (s. S. 291).

Der große Bedarf an Kraftstoffen begünstigte die Crackverfahren (s. S. 177), mittels deren gegen 40% des nordamerikanischen Benzins erzeugt werden. Als Rohstoff für diese Verfahren dient das sonst meist nur zu Feuerungszwecken verwendbare Gasöl, vielfach auch der nach Abdestillation der Benzin- und Leuchtölfractionen (Skimming oder Topping) hinterbleibende Rückstand. Man kann nach dem Crackverfahren Benzinausbeuten von etwa 60—70% vom Rohöl erzielen. Noch höhere Ausbeuten (bis gegen 100 Vol.-%) gestatten die Hydrierverfahren der I. G. Farbenindustrie A.-G. (s. S. 178). Diese Verfahren dienen auch zur Verbesserung der Schmierölfractionen, teils weil die Hydrierung die Viskosität der entsprechenden Fraktionen günstig beeinflusst, teils weil dadurch die S- und asphalthaltigen Anteile entfernt bzw. umgewandelt werden.

Die Reinigung oder Raffination² der Destillate Benzin, Leuchtöl und Schmieröl erfolgt in den meisten Fällen vielfach im kontinuierlichen Betriebe mittels konz. Schwefelsäure³, deren Überschuß nach Absitzen mit Wasser ausgewaschen wird. Die entstandenen Säureharze und anderen sauren Verbindungen, die im Öl suspendiert oder gelöst bleiben, werden meistens durch Behandlung mit Lauge (NaOH), Ammoniak oder bei Schmierölen auch durch Versetzen mit Ätzkalk entfernt (s. S. 312). Zum Zerstören der beim Laugen entstehenden, erhebliche Materialverluste verursachenden Emulsionen dienen Olein oder, besonders in Rußland, Naphthensäuren, welche die Grenzflächenspannungen zwischen Öl und Waschlöslichkeit erhöhen und hierdurch den mechanischen Zerfall des Öles beim Rühren

¹ Danaïla u. V. Stoenescu: *Bul. Chimie pura et aplicata* **31**, 201 (1928).

² Das englische Wort „*raffination*“ bedeutet Destillations- und Reinigungsprozeß. Raffination oder chemische bzw. physikalische Veredelung ist „*treatment*“.

³ Eine Zusammenstellung neuerer Raffinationsverfahren s. Naphtali: *Leichte Kohlenwasserstofföle*, S. 449—471. Berlin: Krayn 1928; ferner *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 524 (1929).

in kleine Tropfen verhindern¹. Es könnte aber auch sein, daß die Naphthensäuren, die nach Berkahn² in Mengen von z. B. 0,5% den Emulsionen zugesetzt werden, wie Phenol die Oberflächenspannung zwischen Öl und Wasser bedeutend herabsetzen, an der Grenze der Flüssigkeiten stark adsorbiert werden und hierdurch auf die Harzhäutchen an der Grenzfläche zerstörend wirken. Auch Tallöl (sog. Waste Oil oder flüssiges Harz), ein Nebenprodukt der Zellstofffabrikation nach dem Sulfatverfahren, das hauptsächlich aus Fettsäuren und Harz besteht, soll sich besonders bei rumänischen Ölen besser zur Zerstörung der Emulsionen bewährt haben als Olein³.

Vielfach wird jetzt an Stelle des Laugeprozesses die sog. trockene Laugung angewandt, indem man nach dem Absetzen der sauren Harze das Öl mit Florida-Erde, Fuller-Erde, Tonsil, Kalk oder auch Silica-Gel im Agitator behandelt oder einfach durch diese filtriert.

Die speziellen Raffinationsverfahren s. bei den einzelnen Destillaten.

Ein Verfahren von allgemeinerer Bedeutung ist das auf dem selektiven Lösungsvermögen des flüssigen SO_2 beruhende Edleanu-Verfahren⁴. Ursprünglich zur Verbesserung des rumänischen Leuchtöls durch Extraktion ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Aromaten ausgearbeitet, hat es sich in neuerer Zeit in mannigfaltiger Anwendung beim Benzin (zur Umgruppierung der klopffesten Bestandteile) und bei den Schmierölen bewährt (s. auch S. 174).

Ein Problem von großer wirtschaftlicher Tragweite ist die Entfernung des Schwefels aus Erdöl und seinen Produkten, insbesondere seit der Erschließung außerordentlich ergiebiger Quellen mit hohem S-Gehalt (bis zu 2% und höher) in Texas, Kalifornien und Kansas. Der Schwefel verleiht manchen Rohölen hochgradig korrodierende Eigenschaften, wodurch Reservoirs und Rohrleitungen schnell zerfressen werden, und ferner wird durch Bildung leichtentzündlicher FeS-Verbindungen an den Decken der Reservoirs die Feuergefährlichkeit der Anlage bedenklich erhöht. Abhilfe konnte durch Anwendung von Aluminiumtanks geschaffen werden.

Die Entschwefelung wird in großem Maßstabe durch Destillation des Öles über feingepulverten CuO (Frash-Verfahren)⁵, ferner durch Behandeln des Öles mit Plumbitlösung⁶ (zur Entfernung der Mercaptane) durchgeführt. Auch adsorptive Entschwefelung mit Silica-Gel ist bis zu einem gewissen Grade durchführbar⁷. Die Entfernung von S aus Benzin- und Crackdestillaten s. S. 178.

Die Verwendung des Erdöls und seiner Produkte, Benzin, Leuchtöl, Schmieröl, Paraffin (für Kerzen und technische Isolationszwecke), Asphalt (Straßenbau, Lackindustrie), Koks (Elektroden) s. später. Durch die Nutzbarmachung der an Äthylen und seinen Homologen reichen Crackgase werden neue, in USA. bereits großtechnisch benutzte Verwertungsfelder eröffnet, z. B. zur Herstellung von Glykol und seinen Derivaten (Triäthanolamin), Chloradditionsprodukten von Propylen und Butylen (Lösungsmittel), Äthyl- und Isopropylalkohol. Auch Butadien (für Kautschuksynthesen) ist technisch aus den Crackgasen isoliert worden. Diolefine sind ferner zu Harzen für Isolierzwecke u. dgl. polymerisierbar. Aromatische Kohlenwasserstoffe

¹ Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Aufl., 1924. S. 301.

² Berkahn: Russ. Priv. 26675 (1912); Gurwitsch: a. a. O. S. 194.

³ K. Dittler: Chem.-Ztg. 52, 577 (1928).

⁴ D.R.P. 216459 (1908), Disconto-Gesellschaft.

⁵ Amer. P. 649078 (1901).

⁶ S. F. Birch u. W. S. Norris: Oil Gas Journ. 28, Nr. 8, 46, 162 (1929).

⁷ Vgl. z. B. H. J. Waterman u. I. N. Perquin: Brennstoff-Chem. 6, 225 (1925).

(Toluol) wurden bereits um 1915 durch Cracken in großem Umfange dargestellt. Aus den Pentanen des Erdgases werden großtechnisch durch Chlorierung Amylchloride und aus diesen Amylalkohol und andere Lösungsmittel dargestellt.

Zollamtliche Klassifizierung des Erdöls¹. In Deutschland wird Rohpetroleum definiert als „rohes Mineralöl, das einer Destillation behufs Sonderung der Bestandteile noch nicht unterlegen hat“. Nicht als Rohöl gilt demnach jedes schon einmal destillierte oder durch Abdestillieren leichterer Anteile konzentrierte Öl, z. B. das „reduzierte“ Rohöl. Der Nachweis der Herkunft und der Eigenschaft des Mineralöls als Rohpetroleum ist auf Verlangen der Zollbehörde durch eine Bescheinigung eines von der obersten Landesfinanzbehörde zu bezeichnenden Chemikers zu erbringen.

Auch Rohpetroleum unterliegt jedoch dem — höheren — Schmierölzoll, wenn es einen $\rho_{\text{Aber}} > 500$ oder $d_{15} > 0,885$ besitzt oder bei der fraktionierten Destillation (s. S. 163) zwischen 150 und 320° weniger als 40 Vol.-% Destillat liefert oder einen Paraffingehalt über 8 Gew.-% ergibt.

V. Entstehung des Erdöls.

(Bearbeitet von M. Naphtali.)

Grundlegend für die Entwicklung der Anschauung über die Entstehung des Erdöls sind zwei Hypothesen. Nach der einen soll das Erdöl aus anorganischem, nach der anderen aus organischem Material entstanden sein. Die Materie ist dadurch besonders kompliziert, daß zur Entscheidung der Frage die anorganische und organische Chemie, Geologie, Biologie, viele Kapitel der Physik (Optik, Radiologie), kurz eine ganze Reihe von Disziplinen herangezogen werden müssen, die alle im Laufe der Jahre diesen oder jenen Fortschritt in Beziehung zu dem vorliegenden Problem bringen.

Anorganische Theorien. Nach Mendelejeff soll das Erdöl durch Einwirkung von Wasserdampf auf Carbide des Eisens in vulkanischen Prozessen im Erdinnern entstanden sein (Emanationshypothese). Erdölartige Kohlenwasserstoffe entstehen tatsächlich beim Behandeln von Eisen mit Salzsäure, wobei sich aus den Carbiden Naphthene, Paraffine usw. bilden.

Nach Sabatier und Senderens sollen Wasserstoff und Acetylen, die durch Einwirkung von Wasser auf Alkali oder Erdalkali sowie Carbide entstanden waren, beim Zusammentreffen mit Metallen, die als Kontaktsubstanzen wirkten, Paraffin- oder cyclische Kohlenwasserstoffe, je nach den vorhandenen Bedingungen, gebildet haben.

Nach Fischer und Tropsch² liegt eine Synthese des Erdöls über das aus Wassergas erhaltene Synthol oder ähnliche Produkte im Bereich der Möglichkeit; Wasserdämpfe aus tieferen Erdschichten müßten also über Carbide oder freien Kohlenstoff strömen und so Kohlenwasserstoffe wie Acetylen bzw. Wassergas oder ähnliche Gasmischungen erzeugen, die sich unter katalytischem Einfluß weiterer Schichten zu Synthol od. dgl. umsetzen. Ein derartig zusammengesetztes Gas, das aus einer Fumarole am Mont Pelé stammte, wurde auch bereits 1902 von Moissan analysiert.

Hier ist auch darauf hinzuweisen, daß in den Spektren mancher Kometen Kohlenwasserstofflinien beobachtet wurden, ebenso auch — nach Gurwitsch³ — in manchen Meteoriten „naphthaähnliche Öleinschlüsse“ („kosmische Hypothese“).

Nach R. Potonié⁴ muß man die rein anorganische Theorie der Erdölentstehung so lange an zweite Stelle rücken, als sie wesentlich nur vom Laboratoriumsversuch

¹ Siehe Mineralölzollordnung, Abschnitt A, Begriffsbestimmung.

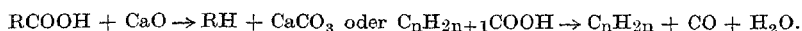
² Fischer u. Tropsch: Ztschr. VDI 69, 17 (1925); Brennstoff-Chem. 8, 230 (1927).

³ Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlagen, S. 186. Berlin 1924.

⁴ R. Potonié: Petroleum 22, 973 (1927).

und nicht auch wie die organische Hypothese durch eindeutige biologische Tatsachen gestützt ist. Immerhin führt er als interessante Ausnahmen Funde bituminöser Substanzen oder sogar von ganzen Ölfeldern im Bereich von Erstarrungsgestein an, die aber auch durch Migration in Spalten erklärt werden können und keinerlei Beweiskraft haben.

Organische Theorien. Innerhalb dieser Theorien gelten als engere Ausgangsmaterialien für die Erdölbildung die Fette bzw. Fettsäuren, welche nach bekannten organisch-chemischen Reaktionen in Kohlenwasserstoffe übergehen können, z. B.



Nachdem H. v. Höfer die Theorie der Entstehung des Erdöls aus marinen Resten geologisch begründet hatte, zeigte C. Engler¹ auch chemisch-experimentell, daß durch Destillation von Seetierfett (Tran) unter Überdruck tatsächlich ein dem Erdöl ähnliches Kohlenwasserstoffgemisch entsteht. Umstritten ist jedoch die Frage, ob die Fette, aus denen das Erdöl entstanden sein soll, ausschließlich tierischen oder pflanzlichen oder aber gemischten Ursprungs waren. Nach Engler soll Erdöl aus den Fettüberresten von Lebewesen jeder Art (tierisch und pflanzlich) durch Zersetzung unter hohem Druck entstanden sein, nachdem ihre übrigen organischen Bestandteile (Eiweißverbindungen) durch Fäulnis in wasserlösliche S- und N-Verbindungen übergegangen waren. Die aus den Fettsäuren (Leichenwachs) zunächst durch gewaltsame Einwirkungen entstandenen leichteren Kohlenwasserstoffe, in denen er Paraffine, Olefine und Naphthene nachwies, sollen sich im Laufe weiterer geologischer Perioden teilweise zu den höhersiedenden Anteilen des Erdöls polymerisiert haben, wofür die von Engler beobachtete Erhöhung des spez. Gew. beim Stehen von synthetischem Petroleum spricht.

Die Bildung der Naphthene könnte nach Engler durch Polymerisation von Olefinen erklärt werden, welche bei Einwirkung von AlCl_3 auf Olefine, auch schon durch bloßes Erhitzen der letzteren, z. B. von Amylen auf 250—270°, eintritt. Bei hoher Temperatur und hohem Druck erhielten Ipatiew und Rontala² ebenso durch Einwirkung von ZnCl_2 oder AlCl_3 auf Äthylen erdölbartige Kohlenwasserstoffe. Die Fraktionen bis etwa 85° bestanden aus Pentan und Hexan, die bis 130° aus höheren Grenzkohlenwasserstoffen, von 130° ab aus Polymethylenen, von 256° ab nahezu ausschließlich aus Naphthenen. Nach Marcusson spricht aber gegen die Entstehung der höhersiedenden Anteile des Erdöls aus den leichteren, daß die ersten stärker optisch aktiv sind (s. S. 150) als die letzteren³; wahrscheinlicher sei der umgekehrte Vorgang. Marcusson zeigte auch direkt⁴, daß die Fette beim Erhitzen mit 20% ungeglühter Kieselgur am Rückflußkühler bis 300° in schwere fluoreszierende Kohlenwasserstoffe, daneben in Alkohole und Ketone übergehen, daß es also nicht notwendig ist, die Bildung der schwereren Kohlenwasserstoffe durch Polymerisation der leichteren zu erklären. Zur gleichen Ansicht gelangten Künkler und Schwedhelm⁵, welche an Stelle der Fette selbst Kalksalze der Fettsäuren trocken destillierten und bei 270—320° ceresin- und schmierölartige Kohlenwasserstoffe erhielten. Hoppe-Seyler⁶ weist auf die Nichtbeständigkeit der freien Fettsäuren und die Notwendigkeit hin, die Erdölbildung auch an der Zersetzung von fettsaurem Kalk und fettsaurem Magnesium zu prüfen. Ebenso sehen Künkler und Schwedhelm derartige Salze, insbesondere den aus Fettsäuren und kohlensaurem Kalk entstandenen fettsauren Kalk, der ein wesentlicher Bestandteil des Leichenwachses ist, als ein sekundäres Zwischenprodukt für die Erdölbildung im Sinne der Engler-Höferschen Theorie an.

¹ C. Engler: Ber. 21, 1816 (1888); 22, 592 (1889); 26, 1440 (1893); 30, 2358 (1897); Jahrb. Preuß. geol. Landesanst. 25, 350 (1904); Chem.-Ztg. 30, 711 (1906).

² Ipatiew u. Rontala: Ber. 46, 1748 (1913).

³ Marcusson: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 12, 1 (1905); Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 22, 97 (1904).

⁴ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. 37, 413 (1924); Marcusson u. Bauer-schäfer: Petroleum 22, 815 (1926).

⁵ Künkler u. Schwedhelm: Seifensieder-Ztg. 35, 1285, 1341 (1908).

⁶ Hoppe-Seyler: Naturwiss. Rdsch. 1890, 82.

Wie Engler betrachtet auch H. Potonié¹ tierische und pflanzliche Fette, nämlich das im Sapropel (Faulschlamm) enthaltene Algenwachs, als Ursprungstoff der Erdöle. Dieser Schlamm kann aus tierischen wie auch aus pflanzlichen Kleinlebewesen entstanden sein, entsprechend auch das in ihm enthaltene Wachs. Die Hypothese, daß Diatomeenerde (ein Gestein überwiegend pflanzlichen Ursprungs) das Urmaterial des Erdöls gebildet habe², widerlegte er durch die Feststellung, daß das dieser Annahme zugrunde liegende Material gar nicht Diatomeenerde, sondern ein gemischt zoogen-phytogenes Sapropel war, in welchem sogar die tierischen Bestandteile zu überwiegen schienen. Entsprechend der Theorie von Potonié wurden durch Extraktion von brennbaren Biolithen (Kautobiolithen) mit verschiedenen Lösungsmitteln bis zu 7,7% fett-, wachs- oder kolophonium-artiger Stoffe gewonnen³. Takahashi⁴ nimmt eine kolloidale seifenähnliche Bindung zwischen dem Muttergestein und den Fettsäuren der zoo- oder phytogenen Sedimente an. Aus solchen Massen soll durch den Vorgang der „Degelifikation“ Calcit oder Magnesit auskristallisieren, wobei sich eine Schicht von Petroleum mit Salzlauge bildet.

Tanaka und Kuwata⁵ sehen auf Grund ihrer Fettsäurebefunde in den über 2000 (9 mm) siedenden Naphthensäurefraktionen, besonders von japanischen, aber auch von kalifornischen und Borneo-Erdölen, mit Tsujimoto und Toyama eine Stütze der Ansicht, daß das Erdöl tierischen Ursprungs sei und hauptsächlich von Hai- und Walarten stamme. Nach B. T. Brooks⁶ ist die Entstehung des Erdöls wiederum auf Fette und Wachse hauptsächlich pflanzlichen Ursprungs zurückzuführen, deren Kondensation bei niedrigen Temperaturen verläuft und z. B. durch Fullererde katalytisch beschleunigt wurde. Auf pflanzliches Urmaterial vom Charakter der sibirischen Boghead-Kohlen, die nach G. Stadnikoff⁷ aus polymerisierten, anhydrierten Fettsäuren bestehen, weisen auch N. D. Zelinsky und K. P. Lawrowsky⁸ hin. Diese Autoren erhielten bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf Bogheadkohle, ebenso wie aus Bienenwachs und schon früher⁹ aus Stearin-, Palmitin- und Ölsäure, erdölartige flüssige und feste Kohlenwasserstoffe.

Eine Ergänzung und Weiterentwicklung der Engler-Höferschen Theorie der Erdölbildung ist die von E. McKenzie Taylor¹⁰ entwickelte Deckschichtentheorie; sie beruht auf der Beobachtung des „Basenaustausches“, der bei Berührung der Kalk- und Magnesiatone ($CaAl$ - und $MgAl$ -Silicate) mit dem Kochsalz des Meerwassers stattfindet, wobei durch Austausch von Ca bzw. Mg gegen Na sog. Natrontone gebildet werden. Solcher Basenaustausch wurde z. B. von Taylor in den mit Nilschlamm gefüllten Buchten nahe der Mündung beobachtet. Bei Süßwasserzufuhr zum Natronton entsteht durch Hydrolyse eine NaOH-haltige (also alkalische) Lösung. Die Tierkadaver, welche in solchen, durch geologische Vorgänge vom Meere abgeschnittenen Buchten aufgespeichert wurden, unterlagen nach Taylor keinen gewaltsamen Veränderungen durch Druck und Wärme, sondern der langsamen Umwandlung durch anaerobe Bakterien. Die schwach alkalischen Wässer aus dem hydrolysierten Ton bilden nun erstens ein für die Entwicklung der anaeroben Bakterien äußerst günstiges Medium, zweitens werden, nach eindeutigen Beobachtungen Taylors in rumänischen und anderen Erdölgobielen, Schichten mit

¹ H. Potonié: Zur Frage nach den Urmaterialien der Petrolea. Jahrb. Preuß. geol. Landesanst. **25**, Heft 2 (1904); vgl. hierzu Monke u. Beyschlag: Über das Vorkommen des Erdöls. Ztschr. prakt. Geol. **13**, 1f. (1905).

² Stahl: Chem.-Ztg. **23**, 15 (1899); Kraemer u. Spilker: Ber. **32**, 2940 (1899); **35**, 1212 (1902).

³ Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **27**, 1 (1909).

⁴ Takahashi: Journ. Fuel Soc. Japan **9**, 67 (1930).

⁵ Tanaka u. Kuwata: Journ. Fac. Engin., Tokyo Imp. Univ. **17**, 293 (1928).

⁶ B. T. Brooks: Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists **15**, 611 (1931).

⁷ G. Stadnikoff: Brennstoff-Chem. **8**, 244 (1927); s. auch Stadnikoff u. E. Iwanowsky: ebenda **9**, 245, 261 (1928); Stadnikoff u. Z. Woschinskaja: ebenda S. 326; Stadnikoff u. N. Proskurnina: ebenda S. 358.

⁸ N. D. Zelinsky u. K. P. Lawrowsky: Ber. **62**, 1264 (1929).

⁹ Ebenda **61**, 1054 (1928).

¹⁰ McKenzie Taylor: Zusammenfassung: Journ. I.P.T. **14**, 829 (1928); s. auch Rosendahl: Naturwiss. **19**, 561 (1931).

hydrolysierbaren Natrontonen für Wasser und Luft praktisch undurchlässig. Daher können sich die Bakterien unter anaeroben Bedingungen entwickeln, und es müssen die Rückstände der bakteriellen Zersetzung Reduktionsprodukte sein. Überdies findet, sobald das Gleichgewicht zwischen nicht hydrolysiertem Natranton und gelösten Ionen durch saure Zersetzungsprodukte gestört wird, weitere Hydrolyse des Tons statt, so daß die Alkalität stets und kontinuierlich aufrecht erhalten wird.

Unter den Deckschichten aus Natranton vollzieht sich im Laufe der geologischen Perioden ein vollkommener bakterieller Abbau der organischen Produkte, und zwar nach Taylor (l. c.) sowohl solcher pflanzlichen wie tierischen Ursprungs. Die pflanzlichen werden zu Kohlen, die tierischen zum Erdöl abgebaut, und die bituminösen Kohlen und Schiefer verdanken ihren Ursprung pflanzlichen und tierischen Überresten. Durch die Auffindung solcher Natrontone im Hangenden der Steinkohlenflöze und als Deckschichten über Erdöllagerstätten wird die Wahrscheinlichkeit der Taylorschen Theorie weiterhin gestützt¹.

Nach Stadnikoff² gibt die Theorie der bakteriellen Zersetzung von Engler-Höfer und ihre Weiterentwicklung von Taylor zwar eine Erklärung für den Gehalt des Erdöls an Methankohlenwasserstoffen, aber nicht für den an Naphthenen. Stadnikoff greift auf die Vorstellungen von Mendelejeff bzw. F. Fischer und Tropsch zurück und nimmt an, daß sich zunächst durch anaerobe bakterielle Zersetzung organischen Materials ein „Urerdöl“ gebildet habe, dessen ungesättigte Fettsäuren sich zu hochmolekularen cyclischen Säuren polymerisiert haben; in dieses in unterirdischen Becken angesammelte Urerdöl soll ein Wassergasgemisch (CO , H_2 usw.) eingedrungen sein, welches sich nach den Theorien von Mendelejeff oder Fischer und Tropsch gebildet hat. Unter dem Einfluß der hydrierenden Gase und unter Annahme von Temperaturen bis zu 200° und unter Berücksichtigung geologischer Reaktionszeiten wandelte sich das Urerdöl in das heutige Rohöl um, wobei durch H_2 die ungesättigten Verbindungen hydriert, durch CO die Carboxyle der Carbonsäuren reduziert worden sein sollen³. Nach Stadnikoff entspricht dieser Annahme die Zusammensetzung der Erdölgaase, ihr Gehalt an CO_2 auf Kosten der Carboxyle der organischen Säuren und das Fehlen von CO und H_2 , die bei der Reaktion verbraucht wurden. Die Entstehung von Erdölen bestimmter Klassen wird unter anderem durch die Anwesenheit gesättigter bzw. ungesättigter Fettsäuren in dem Sapropelitmateriale der Ausgangsstoffe erklärt. Durch Hydrierung eines überwiegend von stabilen gesättigten Fettsäuren stammenden Urerdöls wird ein an Harzen und Asphaltenen armes Methanerdöl entstehen. Im Falle der ungesättigten Fettsäuren ergibt sich primär ein Erdöl, das hauptsächlich aus Polymeren hochmolekularer Säuren besteht, durch dessen Hydrierung ein an Naphthenen und polycyclischen Naphthenen reiches Kohlenwasserstoffgemisch resultiert. Gegenwart von Humusstoffen führt dann zu Naphthen-Aromaten. Alle diese Entwicklungsstufen werden von Stadnikoff noch näher gekennzeichnet; er begründet seine Theorie auch damit, daß nicht die thermische Zersetzung primären Erdöls zur Entstehung einer Naphthenmischung führen kann, sondern nur die Hydrierung. Für Stadnikoffs Theorie spricht ferner die Tatsache, daß nach Gregory⁴ und Whetherill⁵ alle N- und S-haltigen Produkte, die zu den Bestandteilen des Tierorganismus gehören, bei den Verwesungsvorgängen spurlos verschwinden, während die N- und S-haltigen Verbindungen des pflanzlichen Organismus biologische Zeitalter ohne wesentliche Veränderungen überdauern. Mit dieser

¹ Nach A. Thayer: Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists 15, 441 (1931), ist die Theorie der Entstehung des Erdöls durch anaerobe bakterielle Zersetzung höherer Fettsäuren abzulehnen. Er fand fast ausschließlich die Bildung von CO_2 und CH_4 .

² Stadnikoff: Die Entstehung von Kohle und Erdöl. Stuttgart: Ferdinand Enke 1930.

³ S. C. Lind: Science 73, 19 (1931), macht Crackvorgänge und α -Strahlung für die Entstehung der Erdölkohlenwasserstoffe aus dem Urmateriale verantwortlich; v. Weinberg: Petroleum 25, 147 (1929), nimmt an, daß das Erdöl unter hohen Druck- und Temperaturbedingungen unter der Wirkung elektrischer Strahlung aus Kohlen entstand.

⁴ Stadnikoff: l. c., S. 16.

⁵ Whetherill: Jber. Chem. 1855, 517; ferner Ebert: Ber. 8, 775 (1875).

Auffassung stimmt der hohe Gehalt der Erdöle der naphthenaromatischen Klasse an Umwandlungsprodukten der Humussubstanz sowie an N- und S-Verbindungen überein.

Hinzuweisen ist auf die Arbeiten von E. Berl¹, der neuerdings aus inkohlter Cellulose bei Druckbehandlung mit mäßig verdünntem Alkali Petroleum-Kohlenwasserstoffe, bei Behandlung mit Wasser oder sehr verdünntem Alkali Steinkohlenteerprodukte erhielt.

Die Auswertung der Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Entstehung des Erdöles ist noch sehr im Flusse, und Koetschau² warnt mit Recht vor einer dogmatischen Bevorzugung einer einzigen Theorie.

Die optische Aktivität des Erdöls. Die Hypothese der Entstehung des Erdöles aus organischem Material wird durch die bereits 1835 von Biot³ entdeckte, aber dann in Vergessenheit geratene und erst von Walden⁴, Tschugajeff⁵ und Rakusin⁶ in ihrer Bedeutung für die Frage der Erdölentstehung erkannte optische Aktivität des Erdöles wesentlich gestützt. Ihre Bedeutung besteht darin, daß eine rein chemische Synthese optisch-aktiver Stoffe aus optisch-inaktivem Material nach den bisherigen Kenntnissen nicht möglich ist. An der Erdoberfläche befindliche Stoffe, z. B. Protoplasma, könnten nach einer Annahme von Byk⁷ z. B. durch zirkularpolarisiertes Licht in optisch-aktiver Form entstehen; unterirdisch aus „anorganischem“ Material gebildetes Erdöl könnte aber dann nicht optisch-aktiv sein, sondern nur solches, das aus den Organismen der Erdoberfläche entstand. Die Fette selbst, aus denen nach Englers Theorie das Erdöl entstanden sein soll, sind zwar nur sehr wenig optisch-aktiv, enthalten aber durchweg, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen, die stark optisch-aktiven Sterine, Cholesterin bzw. Phytosterin (s. S. 635). Auf der Gegenwart von Derivaten dieser Sterine soll nach Marcusson⁸ die optische Aktivität der Erdöle beruhen. Daß diese meistens rechts drehen, während die Sterine selbst linksdrehend sind, erklärt sich nach Marcusson dadurch, daß Cholesterin bei der Destillation unter Wasserabspaltung rechtsdrehende flüssige Cholesterylene $C_{27}H_{44}$ bildet; daneben erhielt Steinkopf⁹ auch ein festes linksdrehendes Cholesterylen (Schmp. 79°). Gegen die Annahme, daß die optische Aktivität durch Cholesterylene hervorgerufen würde, sprechen aber andererseits Versuche von Steinkopf und Beiersdorf¹⁰, welche bei linksdrehenden (javanischen) Erdölfractionen durch vollständige katalytische Hydrierung keine Veränderung der Drehung erzielen konnten, während linksdrehendes Cholesterylen bei dieser Behandlung in rechtsdrehendes Cholestan $C_{27}H_{48}$ übergehen würde. Hiernach müßten die Träger der optischen Aktivität des Erdöls gesättigte Verbindungen sein. Diese Ansicht konnte auch Tausz¹¹ durch die Beobachtung bestätigen, daß die optisch-aktiven Stoffe durch Ozonisierung nicht angegriffen werden.

Andererseits gelang es Engler, einige linksdrehende Fractionen natürlicher Erdöle durch Erhitzen auf 340–350° in rechtsdrehende Stoffe zu verwandeln, analog der Überführung des linksdrehenden Cholesterins in rechtsdrehende Destillate. Auch Zelinsky¹², der bei der Einwirkung von $AlCl_3$ auf Cholesterin erdölarartige,

¹ E. Berl: Liebig's Ann. **493**, 97f. (1932).

² Koetschau: Erdöl und verwandte Stoffe, S. 668. Leipzig: Theodor Steinkopf 1930.

³ Biot: Mém. Acad. Sciences **13**, 140 (1835).

⁴ Walden: Naturwiss. Rdsch. **15**, Nr. 12—16 (1900); Chem.-Ztg. **28**, 574 (1904).

⁵ Tschugajeff: ebenda **28**, 505 (1904).

⁶ Rakusin: ebenda **29**, 360 (1905); Untersuchung des Erdöls, S. 173f. Braunschweig 1906.

⁷ Byk: Ztschr. physikal. Chem. **49**, 641 (1904).

⁸ Marcusson: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **12**, 1 (1905).

⁹ Steinkopf: Journ. prakt. Chem. [2] **100**, 65 (1920).

¹⁰ Steinkopf u. Beiersdorf: ebenda [2] **101**, 75 (1920).

¹¹ Tausz: Chem.-Ztg. **43**, 225 (1919).

¹² Zelinsky: Ber. **60**, 1793 (1927); Zelinsky u. Lawrowsky: ebenda **61**, 1291 (1928).

optisch aktive Destillate erhielt, spricht Cholesterin als eine der Muttersubstanzen des Erdöles an.

Das Drehungsvermögen der Erdöle ist selten höher als 1 Sacch.-Grad (200-mm-Rohr). Die unter 200° siedenden Fraktionen sind meistens inaktiv, bei den höher siedenden nimmt die Aktivität im allgemeinen zu, bis bei der Fraktion 250 bis 300°, erhalten unter 12—15 mm Druck, ein Maximum erreicht wird, worauf die Aktivität in den höheren Fraktionen wieder sinkt. Die höchsten Drehungen hochsiedender Erdölfraktionen betragen bis zu + 25°. Da auch die Cholesterindestillate die höchste Rechtsdrehung in denjenigen Siedegrenzen zeigen, in welcher die Erdölestillate ihre Höchstdrehung haben, so schien auch hierin ein Hinweis auf Cholesterinderivate als Träger der optischen Aktivität der Erdöle zu liegen.

Russische, galizische, rumänische und deutsche Öle zeigen meistens stärkere Aktivität als nordamerikanische, besonders pennsylvanische Öle. Rakusin¹ wollte die geringere Aktivität der pennsylvanischen Öle im Sinne der Dayschen Filtrationstheorie durch Adsorption optisch-aktiver Substanzen auf dem Wege zur sekundären Lagerstätte erklären. Umgekehrt nimmt Chardin an, daß das Erdöl seine optische Aktivität bei der Migration auf dem Wege durch zoophytogene Zersetzungsreste erst erworben habe, eine Ansicht, die sich zur Erklärung der optischen Aktivität aller Erdöle jedenfalls nicht aufrecht erhalten läßt. Nach Neuberg² soll die optische Aktivität des Erdöls auf dessen Gehalt an desamidierten Spaltungsprodukten des Proteins beruhen. Demgegenüber wies Marcusson³ auf die Wasserlöslichkeit der dabei — über die Aminosäuren — entstandenen niederen Fettsäuren hin⁴.

Auch bakterielle Einwirkungen können unter Umständen die optische Aktivität — zugleich mit der relativen Zusammensetzung — beeinflussen; z. B. haben Tausz und Peter mit Hilfe von Bakterien Naphthene aus deren Mischungen mit Paraffin-Kohlenwasserstoffen isoliert (vgl. S. 529). Nach J. W. Beckman⁵ soll aber die Einwirkung der Bakterien auf Öl sekundärer Natur sein; während die Bakterien im geeigneten Nährmittel leben, würden Enzyme gebildet, die die Erdölbestandteile in bezug auf ihre optische Aktivität beeinflussen. In bituminösen Extrakten der Steinkohle hat Pictet, in den Kohlenwasserstoffen des Urteers haben Fischer und Glud optische Aktivität nachgewiesen. Auch in synthetischem Petroleum der I. G. Farbenindustrie wurde sie nach v. Weinberg⁶ beobachtet; sie nimmt wie bei natürlichem Erdöl mit steigendem Mol.-Gew. zu.

VI. Physikalische und chemische Eigenschaften und Prüfungen.

(Bearbeitet von W. Bleyberg.)

1. Äußere Erscheinungen.

Rohes Erdöl ist meistens dunkelbraun bis tiefschwarzbraun, seltener — z. B. pennsylvanisches Öl — heller braun bis rotbraun, und zeigt stets dunkelgrüne oder blaue Fluoreszenz; es ist bei gewöhnlicher Temperatur je nach dem Gehalt an Benzin, Paraffin, Asphalt usw. dünn- bis dickflüssig, bei hohem Paraffingehalt sogar salbenartig und hat einen charakteristischen, in erster Linie durch die niedrigsiedenden Anteile bestimmten Geruch, der bei reinen Paraffinkohlenwasserstoffen, Aromaten und Naphthenen meist

¹ Vgl. Zaloziecki u. Klarfeld: Chem.-Ztg. **31**, 1155, 1170 (1907).

² Neuberg: ebenda **29**, 1045 (1905); Biochem. Ztschr. **7**, 199 (1907); Ber. **40**, 4477 (1907).

³ Marcusson: Chem.-Ztg. **32**, 30 (1908).

⁴ Siehe Holde: 6. Aufl., S. 92.

⁵ J. W. Beckman: Ind. engin. Chem. **18**, News Edition **4**, Heft 21, 3 (1926).

⁶ v. Weinberg: Petroleum **25**, 147f. (1929).

als angenehm, bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen und besonders bei Schwefelverbindungen als unangenehm empfunden wird.

2. Spezifisches Gewicht (d) und Ausdehnungskoeffizient (α).

Bedeutung und Bestimmung s. S. 1 und 6. Die spez. Gew. der meisten Erdöle liegen zwischen 0,73 und 1,0, ausnahmsweise auch darüber; z. B. zeigte ein persisches Rohöl $d = 1,016$, ein kaukasisches Öl $d = 1,038$, ein mexikanisches Öl sogar 1,06*. Allgemeine Beziehungen zwischen Fundort und spez. Gew. eines Rohöles bestehen aber nicht; vielmehr kommen in den meisten Petroleumgebieten leichte und schwere Rohöle nebeneinander vor. Siehe auch die in den Tabellen 32–35 angegebenen Einzelwerte.

Da innerhalb der gleichen homologen Reihe (abgesehen von den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten) die spez. Gew. der Kohlenwasserstoffe mit steigendem Mol.-Gew. zunehmen, deutet niedriges spez. Gew. meist auf hohen Gehalt an niedrigsiedenden Fraktionen (Benzin, Leuchtpetroleum) hohes spez. Gew. auf größeren Gehalt an hochsiedenden Fraktionen bzw. Asphaltenen. Bei gleichen Siedegrenzen bzw. Mol.-Gew. steigen die spez. Gew. von den aliphatischen (paraffinischen) Kohlenwasserstoffen über die Naphthene zu den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen an.

Tabelle 35. Spezifische Gewichte und Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Rohöle.

Herkunft	d_{15} g/l	$\alpha \cdot 10^6$ (bei Zimmer- temperatur)	$d \cdot \alpha \cdot 10^2$ (Änderung von d für 1°)
Pennsylvanien	816	840	685
Kanada	828	843	698
Schwabweiler (leicht)	829	843	699
Baicoi	831	864	717
Campina	837,5	823	689
Bustenari (Telega)	854	834	712
Schwabweiler (schwer)	861	858	738
Moreni	869	850	738
Rußland	882	817	720
Westgalizien	885	775	686
Walachei	901	748	674
Tintea	909,5	735	668
Wietze (schwer)	955	647	618

Tabelle 36. Umrechnung des beobachteten Flammpunktes auf Barometerstand

685	690	695	700	705	710	715	720	725	730	735	
											Flammpunkt
45,4	45,6	45,7	45,9	46,1	46,3	46,4	46,6	46,8	47,0	47,1	
45,9	46,1	46,2	46,4	46,6	46,8	46,9	47,1	47,3	47,5	47,6	
46,4	46,6	46,7	46,9	47,1	47,3	47,4	47,6	47,8	48,0	48,1	
46,9	47,1	47,2	47,4	47,6	47,8	47,9	48,1	48,3	48,5	48,6	
47,4	47,6	47,7	47,9	48,1	48,3	48,4	48,6	48,8	49,0	49,1	
47,9	48,1	48,2	48,4	48,6	48,8	48,9	49,1	49,3	49,5	49,6	
48,4	48,6	48,7	48,9	49,1	49,3	49,4	49,6	49,8	50,0	50,1	
48,9	49,1	49,2	49,4	49,6	49,8	49,9	50,1	50,3	50,5	50,6	
49,4	49,6	49,7	49,9	50,1	50,3	50,4	50,6	50,8	51,0	51,1	

* Siehe Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Aufl., S. 110. Berlin 1924.

Der Ausdehnungskoeffizient steigt im allgemeinen, wie bei anderen Flüssigkeiten, mit wachsender Temperatur; nur wenn beim Erwärmen feste Teilchen, z. B. Paraffin, schmelzen und sich im Öl lösen, fällt α solange, bis die Lösung homogen geworden ist.

Die Änderung des spez. Gew. pro Grad Temperaturänderung ergibt sich gemäß S. 4 durch Multiplikation von d mit α ; vgl. Tabelle 35.

3. Spezifische Wärme.

Bedeutung und Bestimmung s. S. 72. Die spezifische Wärme der rohen Erdöle beträgt etwa 0,4–0,5 cal/g·Grad; s. S. 73, ebenda auch die spezifische Wärme von Erdölprodukten.

4. Verdampfungswärme.

Bedeutung und Bestimmung s. S. 75. Es handelt sich hier naturgemäß nicht um die Verdampfungswärme des Rohöles selbst, sondern um die Verdampfungswärmen der einzelnen Destillatfraktionen.

5. Heizwert.

Bedeutung und Bestimmung s. S. 78. Der obere Heizwert der rohen Erdöle liegt zwischen 9600 und 11500 cal/g, meist zwischen 10000 und 11000 cal/g.

6. Entflammbarkeit (Feuergefährlichkeit).

Die Höhe des Flammpunktes richtet sich im wesentlichen nach dem Benzin- und dem Leuchtölgehalt des Rohöles; bei benzinreichen Ölen liegt er unter 0°, bei benzinfreien mitunter erst bei 70–80°.

Der Flammpunkt wird im Abel-Prober (S. 58), wenn er über 50° liegt, auch im Pensky-Martens-Apparat (S. 61) bestimmt, jedoch ermittelt man seine ungefähre Lage zweckmäßig durch einen Vorversuch im o. T.

Zur zollamtlichen Unterscheidung von Schmieröl und Rohpetroleum auf Grund des über oder unter 50° liegenden Flammpunktes¹ verwendet man für das Wasserbad des Abel-Probers ein bis 100°, für das Öl ein wenigstens bis 70° reichendes Thermometer. Das Wasserbad wird auf 85° (statt 55°) erhitzt und während des Versuches auf dieser Temperatur konstant erhalten.

Im übrigen ist die Arbeitsweise genau wie bei der Petroleumprüfung (S. 58). Bei Abweichungen des Barometerstandes gegen 760 mm korrigiert man den unmittelbar beobachteten Flammpunkt mittels Tabelle 36 auf den Normaldruck.

den dem normalen Barometerstand entsprechenden Flammpunkt.
in mm.

	740	745	750	755	760	765	770	775	780	785
in °C										
47,3	47,5	47,7	47,8	48,0	48,2	48,4	48,5	48,7	48,9	
47,8	48,0	48,2	48,3	48,5	48,7	48,9	49,0	49,2	49,4	
48,3	48,5	48,7	48,8	49,0	49,2	49,4	49,5	49,7	49,9	
48,8	49,0	49,2	49,3	49,5	49,7	49,9	50,0	50,2	50,4	
49,3	49,5	49,7	49,8	50,0	50,2	50,4	50,5	50,7	50,9	
49,8	50,0	50,2	50,3	50,5	50,7	50,9	51,0	51,2	51,4	
50,3	50,5	50,7	50,8	51,0	51,2	51,4	51,5	51,7	51,9	
50,8	51,0	51,2	51,3	51,5	51,7	51,9	52,0	52,2	52,4	
51,3	51,5	51,7	51,8	52,0	52,2	52,4	52,5	52,7	52,9	

7. Optische Eigenschaften.

Brechungsindex und Drehung der Polarisationssebene können nur bei genügend hellen, nötigenfalls durch geeignete Filtration über Fullererde usw. aufgehellten Ölen bestimmt werden, wurden jedoch für technische Beurteilungen roher Erdöle bisher nicht benutzt (Bestimmung S. 90f., Beziehungen der optischen Drehung zur Entstehung der Erdöle S. 150f.); sie könnten vielleicht zur Feststellung der Herkunft von Roherdölen herangezogen werden.

8. Gehalt an Wasser und anderen ö unlöslichen Fremdstoffen.

Rohe Erdöle sind infolge ihres gemeinschaftlichen Vorkommens mit Salzsolen, zum Teil auch infolge des zu ihrer Förderung benutzten Verfahrens (Spülbohrung), fast immer wasserhaltig, was ihre technische Verarbeitung wegen des durch den Wassergehalt verursachten Stoßens und Überschäumens bei der Destillation häufig erschwert; daneben sind sie gewöhnlich noch durch Sand, Salze, Holzteile usw. verunreinigt.

Der Wassergehalt wird am besten nach dem Destillationsverfahren (s. S. 117) bestimmt. Zur gleichzeitigen Abscheidung der übrigen Fremdstoffe ist auch die Zentrifugiermethode (S. 118) geeignet. Die festen Fremdstoffe allein werden nach S. 119 bestimmt.

9. Siedeanalyse zur Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl usw.

Die bei der Destillation erzielbare Ausbeute an Benzin usw. hängt stark von dem angewandten Destillationsverfahren ab; die im Laboratorium erhaltenen Resultate sind daher nur bedingt auf den Großbetrieb übertragbar. Zur annähernden Ermittlung der im Betriebe zu erwartenden Ausbeuten benutzt man infolgedessen Laboratoriumsapparaturen, welche den tatsächlich vorhandenen Betriebseinrichtungen (Wasserdampf, Vakuum, fraktionierte Kondensation) möglichst angenähert nachgebildet sind. Für Zoll- und Handelszwecke werden dagegen meist einfachere und weniger kostspielige, durch Vereinbarung bzw. Gesetz festgelegte Methoden benutzt, welche untereinander vergleichbare, mit den Betriebsergebnissen zwar nicht übereinstimmende, aber vom Fachmann auch für Betriebszwecke bis zu einem gewissen Grade auswertbare Resultate liefern.

Für die Siedeanalysen müssen die Erdöle durch sorgfältiges Schütteln mit CaCl_2 und darauffolgendes Filtrieren (möglichst ohne Erwärmung, um Benzinverluste zu vermeiden) entwässert werden. Als sehr geeignet zum Trocknen hat sich auch ein zusammengeschmolzenes Gemisch von CaCl_2 und NaCl (1 : 4) erwiesen, das nicht wie reines CaCl_2 zusammenbackt¹. Läßt sich wegen zu großer Viskosität des Öles eine Erwärmung beim Entwässern nicht umgehen, so nimmt man diese zur Vermeidung von Benzinverlusten im geschlossenen Gefäß, z. B. in einer starkwandigen Glasflasche mit eingeschlifffenem, mit Draht am Hals befestigten Stopfen, noch besser im Autoklaven vor. Hartnäckige Erdöl-Wasser-Emulsionen lassen sich nach Burstin² durch Schütteln der 50–60° warmen Emulsion mit 1–2% Sulfosäure oder Phenol und Absitzenlassen in der Wärme zerstören.

¹ C. Engler u. L. Ubbelohde: Ztschr. angew. Chem. 26, 177 (1913).

² Burstin: Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie, S. 124. Berlin: Julius Springer 1930.

a) Betriebsähnliche Laboratoriumsdestillationen.

Man destilliert in der Regel $\frac{1}{2}$ –2 kg Öl, anfänglich mit Wasserkühlung, später mit Luftkühlung der Destillate (bis 175° Benzin, bis 250, 275 oder 300° Leuchtöl). Die schwereren, über 250–300° siedenden Destillate werden

zwecks Vermeidung ihrer Zersetzung mit überhitztem Wasserdampf, nötigenfalls unter gleichzeitiger Druckverminderung übergetrieben.

Apparatur. Die wesentlichen Teile einer solchen Apparatur, die in verschiedener Ausführung hergestellt werden kann, sind folgende:

1. Ein Destillierkolben (2–5 l Inhalt) aus Glas, besser aus Kupfer oder, wenn

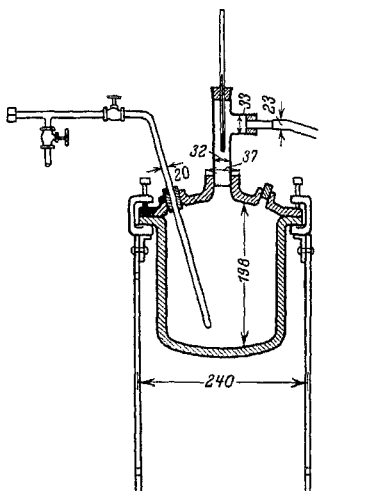


Abb. 83. Gußeiserne Destillierblase zur Rohöldestillation.

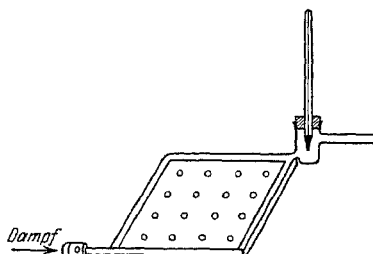


Abb. 84. Dampfüberhitzer nach Heizmann.

bis auf Koks destilliert werden soll, aus Gußeisen (Abb. 83), der mit Dampfzu- und -ableitungsrohren, Thermometer und, für niedrigsiedende Fraktionen, mit

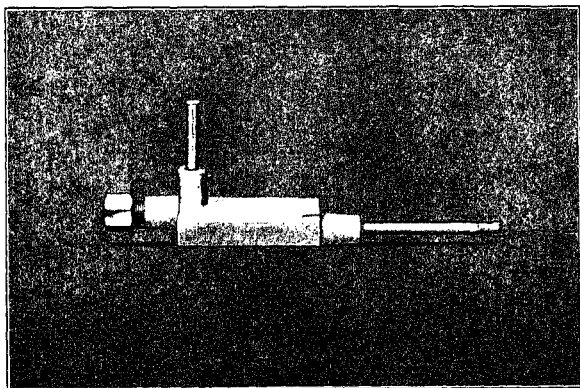


Abb. 85. Dampfüberhitzer nach Tropsch.

einer 30–50 cm hohen, mit Raschigringen, Prymkörpern od. dgl. gefüllten Fraktionierkolonne versehen ist.

2. Ein Dampfentwicklernebst Überhitzer, z. B. nach Heizmann (Abb. 84), Tropsch (Abb. 85) oder Dargatz (Abb. 86).

3. Ein Kühler, für niedrigsiedende Fraktionen mit Wasserkühlung, für hochsiedende Anteile mit Luftkühlung. Statt eines einfachen gläsernen Liebig-Kühlers verwendet man zweckmäßig Schlangenkühler aus Zinn oder verzinntem

Kupfer, die in ihrem der Destillierblase zunächst gelegenen Teil durch Luft, im letzten Teil durch Wasser gekühlt werden und die Abnahme der kondensierten Destillate an verschiedenen Stellen gestatten. Hierdurch wird gleich eine Fraktionierung der Destillate erzielt, da die schwersten Öle bereits beim ersten Abfluß des Separators kondensiert sind, beim zweiten etwas leichtere Anteile usw.

4. Vorlagen zum Auffangen der Destillate. Für eine Destillation bei Atmosphärendruck genügen gewöhnliche Kolben, oder, wenn man das Verhältnis

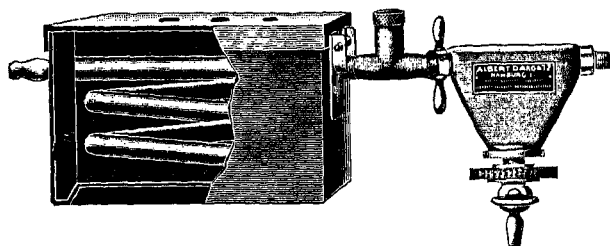


Abb. 86. Dampfüberhitzer nach Dargatz.

von Öldampf- zu Wasserdampfmenge kontrollieren will, einfache Meßzylinder von 100 oder 250 cem Inhalt. Soll — mit oder ohne Dampf — im Vakuum destilliert werden, so benutzt man Vakuum-Wechselvorlagen, z. B. wie Abb. 87 oder 88, welche die Abnahme der Fraktionen unter Vakuum ohne Unterbrechung der Destillation gestatten.

Eine im Betriebslaboratorium der Ölwerke Julius Schindler, Wilhelmsburg b. Hamburg, gut bewährte, für Destillation mit Dampf und unter Vakuum geeignete

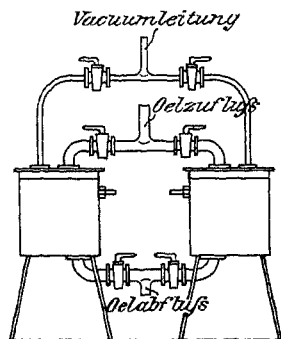


Abb. 87. Vakuum-Wechselvorlage.

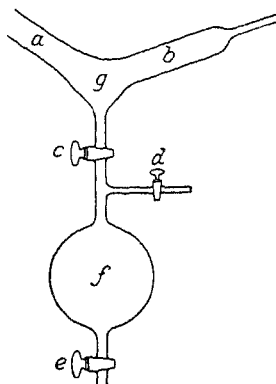


Abb. 88. Vakuum-Wechselvorlage nach Kohn.

Form des Destillationsapparates zeigt Abb. 89. Die Arbeitsweise ergibt sich aus den Erläuterungen 1—20.

Arbeitsweise. Die Benzin- und die Leuchtpetroleumfabrikation destilliert man stets (weil die Siedegrenzen bestimmt werden müssen) ohne Dampf und Vakuum. Die erhaltenen Rohdestillate werden dann, zur schärferen Abgrenzung, in einem besonderen Apparat nochmals mit hoher Kolonne rektifiziert. Die höheren Fraktionen (Gasöl, Schmieröl) muß man in verschiedener Weise destillieren, je nachdem ein paraffinfreies oder ein paraffinhaltiges Rohöl vorliegt¹.

Paraffinfreie Öle, die wertvolle (niedrigstockende) Schmieröle liefern, destilliert man, um Zersetzung möglichst zu vermeiden, mit viel Wasserdampf (anfänglich auf 200—250°, dann steigend bis 300 oder 350° überhitzt), möglichst auch unter

¹ Burstin: l. c., S. 131.

Vakuum, und fängt die nacheinander übergehenden Fraktionen von verschiedener Viscosität getrennt auf. Je nachdem, ob man auf Zylinderöl, Asphalt oder Koks-rückstand destillieren will, unterbricht man die Destillation früher oder später.

Die einzelnen Schmierölfractionen (einschließlich des Rückstandes) werden gewogen, auf Viscosität, Flammpunkt, Stockpunkt und spez. Gew. untersucht und zur Erzielung handelsüblicher Produkte (Transformatorenöl, leichtes oder schweres Maschinenöl, Autoöl usw.) in geeigneter Weise gemischt. Entsprechend den hierbei festgestellten Mischungsverhältnissen schneidet man bei einer Wiederholung der Probedestillation gleich geeignete Fraktionen heraus.

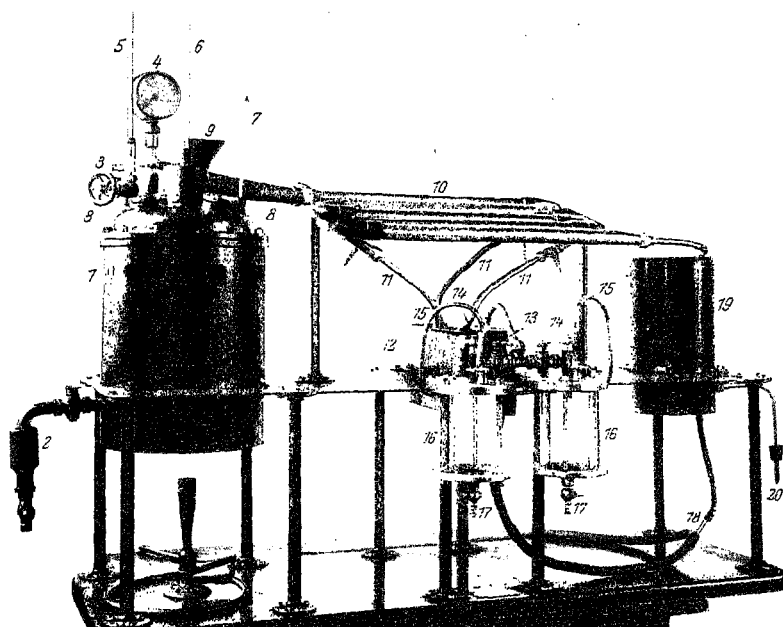


Abb. 89. Laboratoriumsdestillierapparat der Ölwerke Julius Schindler. 1 Destillierblase; 2 Probenehmer für Rückstandsöl (Inhalt eines Flammpunktstieglers); 3 Anschluß und Ventil für überhitzten Wasserdampf; 4 Vakuummeter; 5 Thermometer für überhitzten Wasserdampf; 6 Thermometer im Öldampf; 7 Thermometer im Öl; 8 Schaulöcher; 9 Trichter zum Zurückgießen von Proben und infolge Steigens des Blaseninhaltes übergegangenem Öl unter Vakuum; 10 Dephlegmator; 11 Abflußrohre für die Schmieröldestillate mit Hähnen, durch welche an verschiedenen Stellen des Dephlegmators Kondensate abgenommen werden können; 12 Wasserkühler für die Schmieröldestillate; 13 Hähne für wechselseitige Ein- und Ausschaltung der Empfangsgefäße; 14 Luftzuführung zum Entleeren der Empfangsgefäße; 15 Anschlußrohre an die Vakuumpumpe; 16 Empfangsgefäße; 17 Hahn zur Entleerung der Empfangsgefäße; 18 Kühlwasserleitung; 19 Wasserkühler für niedrigsiedende Destillate; 20 Abflußleitung für niedrigsiedende Destillate mit Anschluß an die Vakuumpumpe.

Bei paraffinhaltigem Rohöl, das meist an einem über 0° liegenden Stockpunkt, besonders des nach Abdestillieren des Benzins und des Leuchtpetroleumus verbleibenden Rückstandes, erkennbar ist, destilliert man nach Burstin (l. c.) die oberhalb des Leuchtpetroleumus siedenden Öle mit bedeutend weniger Dampf als bei paraffinfreiem, auch besser ohne Vakuum, weil unter diesen Umständen durch geringe Zersetzung der Destillate eine bessere Krystallisation des Paraffins erzielt wird. Anfangs regelt man die Dampfzufuhr so, daß sich in der Vorlage auf 100 Teile Öl 20 Teile Wasser kondensieren. Allmählich steigert man die Dampfmenge bis auf 50 % des Öldestillates. Das gesamte hierbei erhaltene Destillat, das Paraffinöl, wird, mit Ausnahme der zuletzt übergehenden Brandharze (Picenfraktion), in einer einzigen Fraktion aufgefangen, wobei man, um Verstopfung

des Kühlers zu verhindern, das Kühlwasser allmählich auf 50° erwärmt. Das Paraffinöl wird nach Abtrennung des Kondenswassers gewogen und durch Bestimmung des spez. Gew., des Flammpunktes, des Stockpunktes, der Viscosität und des Paraffingehaltes (s. S. 171) charakterisiert.

Will man auch Art und Menge der daraus herstellbaren Schmieröle ermitteln, so muß man vorher das Paraffin durch Abkühlung des Öles und Abfiltrierens des auskristallisierten Paraffins bei tiefer Temperatur entfernen. Um einigermaßen den Betriebsergebnissen entsprechende Resultate zu erhalten, muß man mindestens $\frac{1}{2}$ kg Paraffinöl verarbeiten. Da das Paraffinöl selbst beim Abkühlen kein gut filterbares Paraffin ausscheiden würde, verdünnt man das Öl mit so viel Leucht-petroleum, daß die Mischung eine Viscosität von 1,2—1,5 E bei 50° zeigt¹. Diese Mischung wird auf 50° erwärmt und möglichst langsam (im Verlauf mehrerer

Stunden) auf -10° abgekühlt. Das ausgeschiedene Paraffin wird bei -10° an der Saugpumpe abfiltriert und möglichst trocken gesaugt; da man es aber so nicht völlig ölfrei erhalten kann, bekommt man im Filtrat eine zu geringe Menge Öl. Nach Burstin berechnet man daher die im Betriebe erzielbare Gesamtausbeute an paraffinfreiem Schmieröl, indem man von dem Gewicht des ursprünglich bei der Destillation erhaltenen Paraffinöls 80% des nach Engler-Holde (s. S. 171) bestimmten Paraffingehaltes abzieht.

Das entparaffinierte Öl kann nun in der oben für paraffinfreies Öl angegebenen Weise durch Destillation mit überhitztem Dampf (250—300°) und unter Vakuum in handelsübliche Fraktionen (Gasöl, Maschinenöl usw.; als Rückstand Zylinderöl) zerlegt werden. Die Menge des zur Verdünnung des Paraffinöls zugesetzten Petroleums, das zu Beginn der Destillation übergeht, muß natürlich von der Ausbeute an leichten Ölen in Abzug gebracht werden.

G. A. Beiswenger und W. C. Child² empfehlen nachstehendes Destillationsverfahren ohne Dampf, bei dem mit 1600 ccm Rohöl in 16 h, d. h. 2 Arbeitstagen, qualitativ und quantitativ die

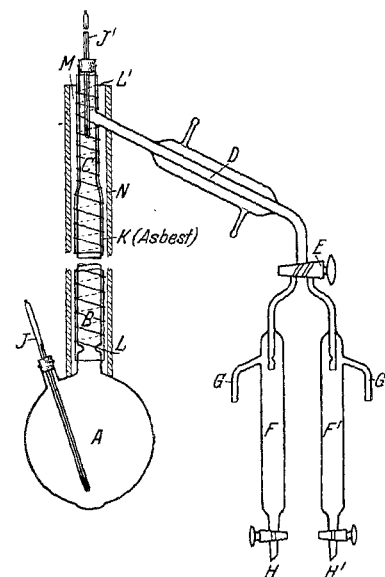


Abb. 90. Apparatur zur Rohöldestillation nach Beiswenger und Child.

gleichen Fraktionen erzielt werden sollen wie im Großbetrieb bei schonender Verarbeitung (Röhrendestillation). Das Verfahren wurde an zahlreichen verschiedenen Rohölen im Betrieb erprobt.

Die Apparatur (Abb. 90) besteht aus dem 2 l fassenden Kolben A mit 12 l cm hoher Fraktionierkolonne BC, die im unteren Teile (B, 101 cm) 25 mm, im oberen (C, 20 cm) 19 mm Außendurchmesser besitzt, dem Liebig-Kühler D und den mittels des Dreiwegehahns E angeschlossenen Vakuumwechselvorlagen F und F', die bei G bzw. G' mit der Vakuumpumpe verbunden sind. Die Thermometer J und J' dienen zur Messung der Temperaturen in der Flüssigkeit bzw. im Dampf. Die Kolonne BC ist zur Wärmeisolierung in eine Schicht K aus Asbestpapier eingehüllt, um welche ein bei höheren Temperaturen zur Erwärmung der Kolonne dienender Heizdraht LL' gewickelt ist. Außerdem ist die ganze Kolonne mit einem Magnesiamantel N umgeben, welcher einen Luftspalt M zwischen N und LL' freiläßt. Die Kolonne wird mit Messingketten gefüllt, und zwar im untersten Drittel mit Kette Nr. 16 (amerikanische Normenbezeichnung), im mittleren mit Nr. 18, im obersten

¹ Burstin: l. c., vgl. auch S. 291.

² G. A. Beiswenger u. W. C. Child: Ind. engin. Chem., Anal. Ed. 2, 284 (1930).

mit Nr. 20. Die Umhüllung besitzt an 3 Stellen (oben, in der Mitte und unten) Durchbrechungen, durch welche die Wirkung der Kolonne beobachtet werden kann. Bei der Destillation läßt man anfangs (bei niedrigen Temperaturen) durch die untere und mittlere Öffnung des Magnesiamantels einen Luftstrom eintreten (zur Unterstützung der Fraktionierungswirkung der Kolonne), den man bei steigenden Siedetemperaturen schwächer werden bzw. aufhören läßt und durch allmählich immer stärkere, durch Vorschaltwiderstand zu regulierende Heizung der Kolonne mittels des Drahtes *LL'* ersetzt. Die Kühlung bzw. Heizung der Kolonne wird so bemessen, daß die Flüssigkeit gerade nicht überfließt, sondern herausdestilliert.

Das zuvor auf seine Eigenschaften (Dichte, S-Gehalt, Viscosität, Flammpunkt, Farbe, Wasser, feste Fremdstoffe und Asphaltgehalt) geprüfte Rohöl (1600 ccm) wird in Kolben *A* eingefüllt und zunächst bei Atmosphärendruck erhitzt, so daß 2—4 ccm/min übergehen. Fraktionen werden bei 320° F (160° C), 360° F (182,2° C) und 400° F (204,4° C) unter Berücksichtigung der Fadenkorrektur des Thermometers *J'* abgenommen. Dann läßt man (zweckmäßig über Nacht) abkühlen und destilliert nunmehr unter Vakuum (10 mm Hg) weiter, wobei man Fraktionen von je 3 % des Rohöls getrennt auffängt. Um Zersetzung zu verhindern, geht man mit der Endtemperatur der Flüssigkeit (Thermometer *J*) nicht über 620° F (327° C), vermindert außerdem gegen Ende der Destillation den Druck auf 2—3 mm und heizt die Kolonne so stark, daß nur geringer Rückfluß stattfindet und die siedende Flüssigkeit von dem Druck der Dampfsäule möglichst entlastet wird. Auf diese Weise wird praktisch das ganze Paraffin (bzw. Paraffinöl) ohne Zersetzung übergetrieben.

Sämtliche Fraktionen werden gewogen, auf Dichte, Viscosität usw. geprüft und nach Bedarf redestilliert (z. B. Benzin) bzw. gemischt; die Resultate werden graphisch dargestellt. Bei genaueren Analysen wird auch die Gasmenge gemessen, am besten nach Waschen mit Natronlauge, in welcher H_2S aufgefangen wird (letzteres kann z. B. durch Titration mit *J* bestimmt werden).

Raffination. Die im Verlauf der Destillationen erhaltenen rohen Destillate (Benzin, Leuchtöl, Gasöl, verschiedene Schmieröle) werden zur Entfernung übelriechender ungesättigter Verbindungen sowie zur Aufhellung je nach der Zähigkeit und Farbe des Öles mit konz. Schwefelsäure (z. B. 1—8 %) und mit Bleicherde raffiniert.

Beim Nachwaschen der mit H_2SO_4 raffinierten Mineralöle mit Lauge und Wasser zeigen sich oft Emulsionen, welche bei Benutzung eines gewöhnlichen Scheidetrichters schwierig zu überwinden sind. Die Waschungen erfordern bei schweren Ölen innige Durchmischung und müssen warm erfolgen, damit sich das Öl möglichst gut von der Waschlöslichkeit trennt. Ein für solche Arbeiten geeignetes Gefäß von Holde (Abb. 91) besteht aus dem mit den Abfläßen *d* und *d'* versehenen gläsernen Waschgefäß *a*, der aus Aluminium oder gut gekühltem Glas gearbeiteten Dampfschlange *b* und dem gläsernen, zum Rühren der Flüssigkeit mittels Druckluft dienenden Luftzuführungsrohr *c*. Die gewaschenen Öle können in dem Apparat unter Durchleiten von Luft getrocknet werden. Hahn *d'* dient dazu, beim Ablassen mitgerissene Ölteilchen abzutrennen.

Die Raffinationsvorrichtung von F. Frank (Abb. 92) ist den im Großbetrieb verwendeten, mit mechanischer Rührung versehenen Agiteuren nachgebildet. Diese Rührung wird häufig bevorzugt, weil bei ihr die bei Luftrührung eintretende Oxydation der Öle vermieden wird. Allerdings erfordert die Luftrührung einen viel geringeren Kraftaufwand als die mechanische Rührung.

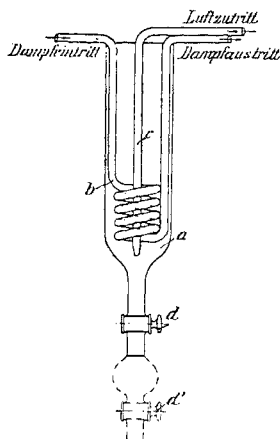


Abb. 91. Raffinationsgefäß nach Holde.

Der auf einem Dreifuß *a* ruhende Agiteur aus Kupferblech besitzt in seinem zylindrischen Teil einen Doppelmantel *b*, der von *c* aus mit Wasser gefüllt und bei *d* durch eine kleine Flamme erwärmt wird. Die Temperatur des Mantels bzw. des Waschgutes mißt man durch die in den Tüllen *e* und *f* befestigten Thermometer. Zur Durchwirbelung dient der durch einen Elektromotor angetriebene Rührer *g*; in der Nähe der Wandung bringt man bei *i* ein Staurohr an, das

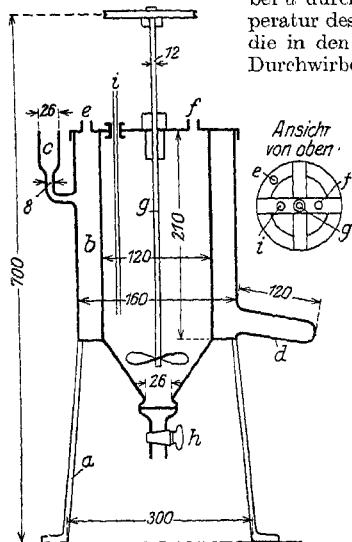


Abb. 92. Raffinationsgefäß nach F. Frank.

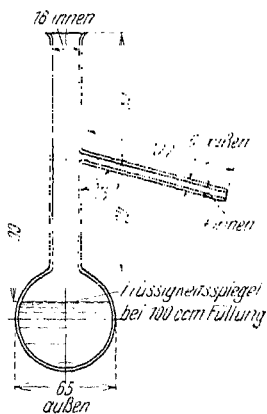


Abb. 93a.

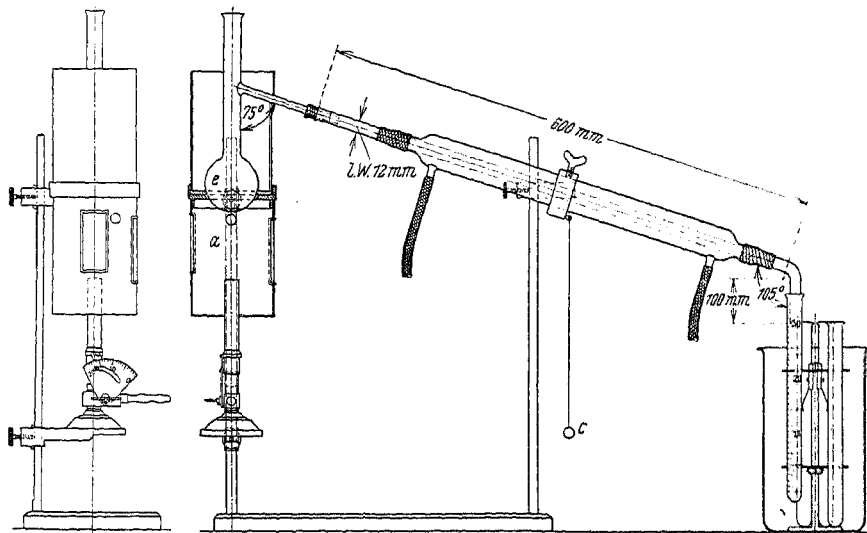


Abb. 93b. Destillationsapparat nach Engler-Ubbelohde.

die Flüssigkeiten nicht nur rotierende Bewegungen machen. Man raffiniert mit konz. Schwefelsäure, läßt die Untersäure nach dem Absitzen durch Hahn *h* ab, wäscht mit wenig Wasser die Hauptmenge der zurückgebliebenen Säure aus, setzt dann Lauge zu, rührt wieder einige Zeit und wäscht nach Ablassen der abgesetzten Waschflüssigkeit so oft mit Wasser, bis dieses nicht mehr alkalisch reagiert.

b) Vereinbarte bzw. gesetzlich vorgeschriebene Destillationsmethoden für Zoll- und Handelsanalysen.

Bei diesen Methoden, bei denen es, wie oben erwähnt, weniger auf die Übereinstimmung der Ausbeuten mit den Betriebszahlen als auf Einfachheit der Apparatur und Versuchsausführung sowie auf gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ankommt, sind die vorgeschriebenen Dimensionen der Kolben, Kühler, Thermometer usw. sowie die Arbeitsvorschrift genau innezuhalten. Die gleichen Apparate werden außer für rohes Erdöl auch zur fraktionierten Destillation von Benzin, Leuchtöl, Gasöl usw. benutzt.

a) Die kontinuierliche Destillation nach Engler-Ubbelohde¹ stellt die international gebräuchlichste Form der Siedeanalyse dar.

Die Apparatur (Abb. 93a—b) besteht aus dem etwa 130—135 ccm fassenden Engler-Kolben (Abb. 93a), der in einem mit Asbestpappe bedeckten Ofen aus Eisenblech durch einen Bunsenbrenner mit Regulierskala erhitzt wird, einem 60 cm langen, gläsernen Kühlrohr (weitere Maßangaben s. Abb. 93b), dessen Neigung durch das unter 75° geneigte Ableitungsrohr des Engler-Kolbens bestimmt wird, und 6 in 0,2 ccm geteilten, je 30 ccm fassenden, an einem drehbaren Stativ befestigten Reagensgläsern, die, durch ein Wasserbad von Zimmertemperatur gekühlt, die Destillate auffangen; will man die einzelnen Fraktionen nicht getrennt auffangen, sondern nur ihre Größe bestimmen, so genügt als Vorlage ein in 0,5 ccm geteilter Meßzylinder von 100 ccm Inhalt.

Als Thermometer verwendet man am besten die für den zollamtlichen Destillationsapparat (s. u.) vorgeschriebenen, von 0—360° reichenden Thermometer². Bei diesen befindet sich der 0°-Teilstrich 90 mm über dem Boden des Quecksilbergeäßes, so daß kein Teil der Skala während der Destillation vom Korken verdeckt wird; die Länge der Skala muß von 0—100° 55 ± 2 mm, von 0—360° 200 ± 10 mm betragen. Die Temperaturangaben gelten für ganz eintauchenden Quecksilberfaden. Eine Berücksichtigung der Korrektur für den herausragenden Faden ist bei Handelsanalysen nicht üblich, im Bedarfsfalle kann sie nach Tabelle 37 erfolgen. Zur Vermeidung von Mißverständnissen empfiehlt es sich, stets anzugeben, ob die Korrektur berücksichtigt wurde bzw. — bei Lieferbedingungen oder Analysenaufträgen — berücksichtigt werden soll.

Bei erheblich vom Normaldruck abweichendem Barometerstand korrigiert man die abgelesenen Siedetemperaturen gemäß Tabelle 38 (S. 162).

Man destilliert 100 ccm Öl, die man bei dünnflüssigen Ölen (Benzin, Leuchtpetroleum, benzinreiches Rohöl) mit einer Pipette abmißt, bei viscoseren Ölen dagegen, wenigstens für genauere Bestimmungen, besser unter Berücksichtigung des spez. Gew. einwägt. Das Ausgangsmaterial und die Volumina der Destillate und des Rückstandes nach der Destillation müssen natürlich bei gleicher Temperatur abgemessen werden.

Tabelle 37. Korrekturen für den
herausragenden Faden nach Wiebe³.

Abgelesene Siede- temperatur °C	Fadenkorrektur °C	
	im gläsernen Engler-Kolben	im zollamt- lichen Metallapparat
60	+ 0,8	+ 0,2
80	1,6	0,5
100	2,3	0,9
120	3,1	1,4
140	3,9	1,9
160	4,9	2,6
180	5,9	3,4
200	7,2	4,3
220	8,7	5,4
240	10,3	6,6
260	12,2	8,0
280	14,1	9,3
300	16,3	10,6
320	18,8	11,9

¹ Ubbelohde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 25, 261 (1907).

² Ztrbl. Dtsch. Reich 26, 355 (1898). ³ Wiebe: Petroleum 7, 1304 (1912).

Tabelle 38. Korrektur der abgelesenen Siedetemperaturen für je ± 1 mm Hg Differenz gegenüber 760 mm¹.

Temperaturbereich °C	Korrektur \mp °C	Temperaturbereich °C	Korrektur \mp °C	Temperaturbereich °C	Korrektur \mp °C
10—30	0,035	150—170	0,052	290—310	0,069
30—50	0,038	170—190	0,054	310—330	0,071
50—70	0,040	190—210	0,057	330—350	0,074
70—90	0,042	210—230	0,059	350—370	0,076
90—110	0,045	230—250	0,062	370—390	0,078
110—130	0,047	250—270	0,064	390—410	0,081
130—150	0,050	270—290	0,066		

Als Siedebeginn gilt diejenige Temperatur, bei welcher der erste Tropfen Destillat vom Kühlerende abfällt. Da die Temperatur zu Beginn der Destillation in der Regel sehr schnell ansteigt, besitzt der „Siedebeginn“ nur geringe praktische Bedeutung. Das Destillationstempo soll etwa 2 Tropfen pro Sekunde, entsprechend 4—5 cm/min betragen, was durch ein an dem Stativ befestigtes Sekundenpendel oder bequemer durch ein Metronom kontrolliert wird. Die einzelnen Fraktionen werden, je nach den gestellten Anforderungen, entweder innerhalb bestimmter Temperaturintervalle (z. B. vom Siedebeginn bis 150°, von 150—300° oder von 10 zu 10°) oder jeweils nach Übergehen bestimmter Mengen (z. B. von 10 zu 10%, unter Ablesung der zugehörigen Siedegrenzen) aufgefangen, und zwar, mit Ausnahme der zuletzt übergehenden Fraktion, ohne Nachlauf. Definition der Siedeschlußtemperatur, deren Bestimmung nur bei solchen Ölen in Betracht kommt, welche wie Benzin oder Leuchtöl bei gewöhnlichem Druck ohne Rückstand flüchtig sein sollen, siehe im Abschnitt „Benzin“, S. 195.

Modifikation der Engler-Destillation von Rohöl nach den I.P.T.-Vorschriften. Bei der englischen Ausführungsform² der Engler-Destillation wird zwar ebenfalls der Normal-Engler-Kolben verwendet, im übrigen aber sind verschiedene Abweichungen sowohl in der Apparatur wie in der Arbeitsweise zu beachten.

Die Länge des Kühlers beträgt 56 cm (statt 60 cm), die lichte Weite 12,5 mm; als Vorlage dient ein gewöhnlicher, in $\frac{1}{1}$ cm geteilter, 18—20 cm hoher 100-cm-Meßzylinder mit Ausguß.

Das 7—8 mm dicke, 35 cm lange Stabthermometer ist von —5 bis +360° in ganze Grade geteilt und auf volle Eintauchtiefe geeicht; der Nullpunkt liegt $10 \pm 0,5$ cm über dem Boden des Quecksilbergefäßes, die Länge der Skala beträgt 20—23 cm.

Der Siedebeginn ist (für die Benzindestillation) wie oben definiert, spielt jedoch nach der I.P.T.-Vorschrift bei Rohöl keine Rolle. Man destilliert 100 cm Rohöl, deren Gewicht nach Einfüllen in den Engler-Kolben festzustellen ist, in einem Tempo von 2—2,5 cm/min (1 Tropfen pro Sekunde) kontinuierlich bis 300° (unkorrigiert) und notiert die Destillatmengen, die bis 50°, 75° und allen weiteren Vielfachen von 25° übergehen. Der Destillationsrückstand wird nach Abkühlung auf Zimmertemperatur gewogen; dann bestimmt man sein spez. Gew. und berechnet daraus sein Volumen, das, zusammen mit der Destillatmenge, die Destillationsausbeute in Vol.-% ergibt. Die Differenz gegen 100% ist der Destillationsverlust.

Der Barometerstand ist zu notieren; Korrekturen sind jedoch weder für abweichenden Luftdruck noch für den herausragenden Quecksilberfaden anzubringen.

Modifikation der Engler-Destillation von Rohöl nach den A.S.T.M.-Vorschriften³. In Amerika ist die Rohöldestillation von der

Nach A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 95.

I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 122. 1929.

A.S.T.M.-Methode D 285—30 T, Ber. 1932 des Comm. D 2, S. 80.

A.S.T.M. bisher nur im Hinblick auf die Bestimmung der Naphtha -(Benzin-) Ausbeute normalisiert worden.

Man benutzt dort den gewöhnlichen Engler-Kolben nur für die Destillation von Benzin, Leuchtpetroleum u. dgl., während für die Rohöldestillation ein größerer Kolben (300 ccm Inhalt, Maße s. Abb. 94) verwendet wird. Zur besseren Fraktionierung füllt man den Kolbenhals unterhalb des Abzugsrohres mit einer zusammengelegten dünnen eisernen Kette, die durch federnd im Hals sitzende Drahtspiralen gehalten wird.

Als Kühler dient ein 55,9 cm (22") langes, 14,3 mm ($\frac{9}{16}$ ") weites, nahtloses Messingrohr, das von einem 38 cm langen, 10 cm weiten und 15 cm hohen Kühlbad (mit Kältemischung von $-15 \pm 3^\circ \text{C}$ gefüllt) umgeben wird. Das auf volle Eintauchtiefe geeichte Thermometer soll 6—7 mm dick, 38 cm lang und von 0 bis 300°C in $\frac{1}{10}$ geteilt sein; der Nullpunkt der Skala soll 100—110 mm über dem Boden des Quecksilbergefäßes liegen. Während der Destillation ruht der Kolben in dem 9 cm weiten, runden Ausschnitt einer 4 mm starken Asbestplatte und wird von einem ähnlichen Schutzmantel wie bei der gewöhnlichen Engler-Destillation umgeben.

Man füllt 300 ccm Rohöl, die man bei dünnen Ölen mit einer Pipette abmißt, bei viscosen Ölen unter Berücksichtigung des spez. Gew. einwägt, in den Kolben, bringt hierauf den Füllkörper für die Fraktionierkolonne in den Hals und setzt das Thermometer auf. Als Vorlage benutzt man einen 100-ccm-Meßzylinder, den man so tief wie möglich in ein Gefäß mit kaltem Wasser ($0-40^\circ$) hineinstellt.

Zu Beginn der Destillation erhitzt man den Kolben so, daß die ersten 5—10 ccm in einem Tempo von 2—3 ccm/min übergehen, dann erst steigert man die Destillationsgeschwindigkeit auf das Normaltempo von 4—5 ccm/min. Bei Erreichung der oberen Siedegrenze für die Benzin-(Naphtha-) Fraktion (je nach Vereinbarung, z. B. 240°) wird die Destillation unterbrochen und die Destillatmenge gemessen. Etwa in der Vorlage abgesetztes Wasser ist von der Rohbenzinausbeute abzuziehen. Man wiederholt dann die Destillation mit einer neuen Rohölprobe so oft, bis man zusammen mindestens 100 ccm Benzin erhalten hat; anschließend destilliert man 100 ccm Rohbenzin aus einem normalen Engler-Kolben, aber im übrigen mit der gleichen Apparatur, und bestimmt die Destillatmengen bis 100° , 105° , 140° und 200° sowie die Siedeschlußtemperatur (s. S. 195).

Der Barometerstand ist zu berücksichtigen, und die abgelesenen Temperaturen sind erforderlichenfalls gemäß Tabelle 38 zu korrigieren. Die Fadenkorrektur wird in der Vorschrift nicht erwähnt, soll aber offenbar nicht angebracht werden.

β) Für zollamtliche Prüfungen ist in Deutschland der in Abb. 95 dargestellte, mit Ausnahme der Bürette *E*, des Thermometers *t* und des Meßkolbens ganz aus Metall bestehende Apparat vorgeschrieben¹, der in allen Teilen von der P.T.R. zu beglaubigen ist. Nähere Angaben über die zu verwendenden Thermometer siehe unter *a* (S. 161).

100 ccm Öl werden bei Zimmertemperatur ($\pm 5^\circ$) in dem Kolben (Abb. 96) abgemessen und in den vernickelten Destillationskessel *A* gegossen. Hierauf läßt man das Öl aus dem in schief umgekehrter Lage über *A* aufgestellten Meßkolben noch 5 min lang nachtropfen. Sehr zähflüssige Öle werden auf 70° erwärmt und in einem Meßkolben von 104 ccm Inhalt abgemessen, wodurch der Ausdehnung des

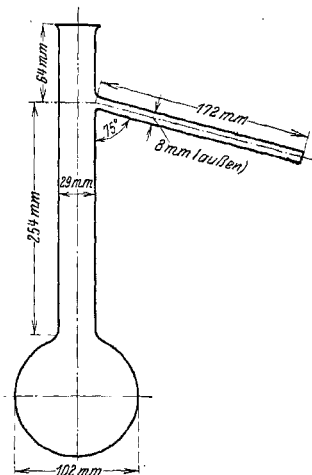


Abb. 94. Kolben zur Rohöldestillation nach Vorschrift der A.S.T.M.

¹ Ztrbl. Dtsch. Reich 1898, 279; Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 17, 36 (1899); s. Mineralölzollordnung, Anleitung für die Zollabfertigung, Abschnitt C.

Öles beim Erwärmen auf 60—70° Rechnung getragen werden soll. Nach Zusammen-
setzen der Apparatur gemäß Abb. 95 destilliert man so, daß die Temperatur vom
Siedebeginn, spätestens aber von 120° an, bis 149° um etwa 40/min steigt.

Bei dieser Temperatur wird die Flamme gelöscht und die Haube *C* abgenommen,
so daß die Temperatur noch bis 150°, aber nicht darüber steigt; dann läßt man,
während das im Kühler befindliche Öl abtropft, die Temperatur
bis etwa 120° sinken. Hierauf legt man eine neue Bürette vor
und destilliert bei einem Temperaturanstieg von 8—10°/min
bis 320°. Das Kühlwasser wird bei 200°, für besonders zähe
Öle schon bei 150° abgestellt. Man läßt noch mindestens 10 min
lang nachtropfen und liest die Volumina der Destillate nach
Abkühlen auf Zimmertemperatur ab. Die
bis 150° siedende Fraktion gilt als Benzin.

Eine Korrektur der abgelesenen
Siedetemperaturen für den herausragen-
den Quecksilberfaden darf für zollamtliche

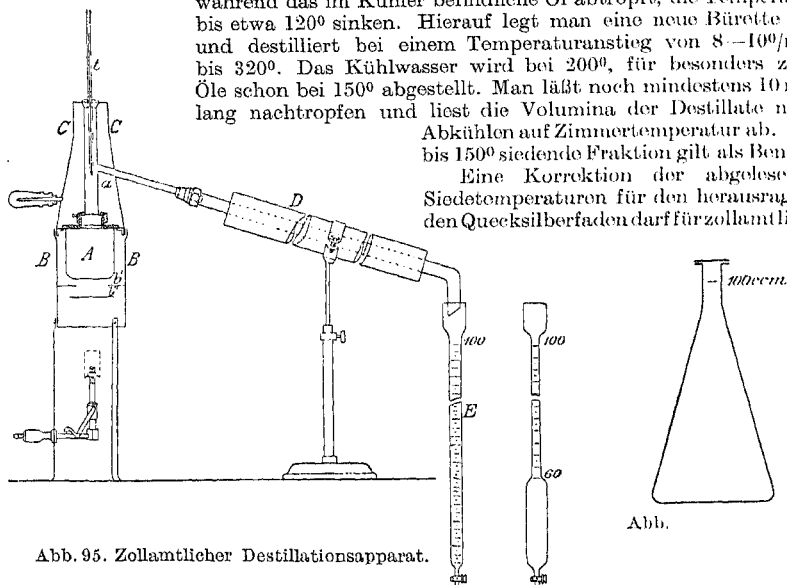


Abb. 95. Zollamtlicher Destillationsapparat.

Zwecke nicht angebracht werden, dagegen ist der Barometerstand zu berücksichtigen, indem man für je $\pm 2,7$ mm Hg Differenz gegen 760 mm die Siedegrenzen (150 bzw. 320°) um je $\pm 0,1^\circ$ verändert.

Der Apparat liefert gut vergleichbare Zahlen, die aber naturgemäß von den nach α erhaltenen bei der gleichen Ölart erheblich abweichen.

Zollamtlich wird die Destillation hauptsächlich zur Entscheidung darüber benutzt, ob ein Rohpetroleum, dessen spez. Gew. bei 15° über der für leichte Mineralöle geltenden Grenze (0,750) liegt, als Rohöl oder als Schmieröl, d. h. höher, zu verzollen ist (s. S. 146).

10. Asphaltgehalt.

Unter Asphaltstoffen versteht man chemisch dem Naturasphalt nahestehende, im Erdöl gelöste bzw. suspendierte, schwarzbraune, feste, sauerstoff- und meistens auch schwefelhaltige hochmolekulare Kohlenwasserstoffverbindungen, die sich zum Teil unmittelbar aus dem Öl durch Benzin oder Essigester, zum Teil aus der ätherischen Lösung des Öles durch Alkoholzusatz ausfällen lassen. Die benzinunlöslichen, hochschmelzenden spröden Stoffe werden als Hartasphalt oder Asphaltene, die weicheren, unter 100° schmelzenden, in Alkohol-Äther unlöslichen Anteile als Weichasphalt oder Asphaltharze bezeichnet. Beide Arten von Asphaltstoffen sind frisch gefällt in Benzol leicht löslich, in Alkohol unlöslich. Nach W. Friedmann¹

¹ W. Friedmann: Erdöl u. Teer 6, 285, 301, 342, 359 (1930); daselbst weitere Literaturangaben.

entstehen bei Einwirkung von S auf Olefine oder Naphthene typisch asphaltartige Stoffe, während gesättigte Paraffinkohlenwasserstoffe mit S bei stärkerer Erhitzung (250–280°) lediglich unter Bildung von Zersetzungsprodukten reagieren. Einer analogen Bildungsweise der natürlichen Asphaltstoffe würde die Tatsache entsprechen, daß die „asphaltbasischen“ Öle überwiegend Naphthencharakter haben, während die paraffinischen Öle asphaltfrei bzw. -arm sind.

In ihren Löslichkeitseigenschaften entsprechen dem Hartasphalt auch die bei der künstlichen Alterung (Oxydation) der Mineralöle (S. 270) erhaltenen „Schlammstoffe“ (Sludge).

Nach Steinkopf und Winternitz¹ bewirkt ein hoher Gehalt an Hart- oder Weichasphalt die Bildung eines entsprechend hohen Koksrückstandes bei der Destillation. In Schmierölen kann ein zu hoher Gehalt an Asphaltstoffen Verharzungen und Verschmierungen der Lager usw., bei Dampfzylinderölen auch die Bildung von Schieberückständen veranlassen. Der Asphaltgehalt des Erdöls ist daher bei der Verarbeitung zu berücksichtigen.

Über den Asphaltgehalt verschiedener Rohöle vgl. S. 140 f. Beim Lagern der Öle nimmt der Asphaltgehalt etwas zu²; entsprechend der bekannten Lichtempfindlichkeit des Asphalts ist die Zunahme an unlöslichen Asphaltstoffen im Lichte größer als im Dunkeln³.

Die Destillationsrückstände asphaltreicher Erdöle besitzen eine erhebliche Bedeutung für den Straßenbau (s. S. 402).

Bestimmungsweise.

Man bestimmt den Asphaltgehalt mittels der nachstehend beschriebenen Methoden der Fällung mit Benzin bzw. Alkohol-Äther; die Mengen der hierbei erhaltenen Asphaltstoffe stellen aber nur empirische Vergleichswerte dar, die je nach Fällungsmittel und Arbeitsweise verschieden ausfallen und nur einen Teil der im Öl gelösten Asphaltstoffe umfassen. Da die Art und Menge der durch Benzin abgeschiedenen Stoffe von der chemischen Zusammensetzung und den Siedegrenzen des benutzten Benzins abhängig sind — Gehalt an aromatischen Verbindungen und höhere Siedegrenzen bedingen größeres Lösungsvermögen für Asphaltstoffe —, so wird zur Fällung des „Hartasphalts“ ein „Normalbenzin“ benutzt, das stets in derselben Zusammensetzung geliefert wird (von C. A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof) und $d_{15} = 0,695$ – $0,705$ sowie die Siedegrenzen 65–95° hat (s. S. 225).

Ein Vorschlag, die Asphaltstoffe durch Eisenchlorid in ätherischer Lösung zu fällen⁴, hat sich bisher nicht eingebürgert, weil die erzielten Asphaltmengen stark und wechselnd von den nach dem Normalbenzinverfahren erhaltenen Werten abweichen.

Da die folgenden Asphaltbestimmungsmethoden für Schmieröle ausgearbeitet sind, muß man von rohen Erdölen vor der quantitativen Prüfung auf Asphaltstoffe Benzin und Petroleum, welche die Löslichkeit der letzteren beeinflussen können, abdestillieren.

In der technischen Analyse beschränkt man sich meist auf die Bestimmung des Hartasphalts, da in der Regel nur für diesen Höchstgrenzen in den Lieferungsbedingungen der Verbraucher vorgeschrieben sind (s. S. 343 f.)

¹ Steinkopf u. Winternitz: Journ. prakt. Chem. **101**, 82 (1921); vgl. auch Engler: Verh. des Vereins zur Förderung des Gewerbefleißes 1887, u. Graefe: Petroleum **4**, 1131 (1908).

² Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **27**, 146 (1909).

³ Meyerheim: Chem.-Ztg. **34**, 454 (1910).

⁴ Marcusson: ebenda **51**, 190 (1927).

und Weichasphalt nicht in demselben Maße als schädlich angesehen wird wie Hartasphalt. Die schwedischen Staatsbahnen ziehen aber auch den Weichasphaltgehalt als Kriterium heran.

Die durch Leichtbenzin aus Braun- und Steinkohlenschmierölen ausfällbaren dunklen Stoffe sind nicht Hartasphalte im Sinne der aus Erdölen auf gleiche Weise gewonnenen Stoffe; sie unterscheiden sich von letzteren auch durch ihre Löslichkeit in Alkohol.

a) In Benzin unlöslicher Asphalt (Hartasphalt).

α) Qualitativer Nachweis. Man schüttelt 1 cem Öl mit 40 cem Normalbenzin und läßt die Lösung dann ruhig stehen. Etwa anwesender Hartasphalt scheidet sich entweder sofort oder längstens nach 24std. Stehen der Lösung bei Zimmertemperatur in dunklen Flocken ab, welche auf dem Filter asphaltartig aussehen, auf dem Wasserbad nicht schmelzen und sich frisch gefällt in Benzol leicht lösen.

β) Quantitative Bestimmung. Richtlinienmethode¹. 4–5 g Öl (bei Ölen mit voraussichtlich weniger als 0,1% Asphalt entsprechend mehr) werden im 40fachen Volumen Normalbenzin (Kahlbaum) gelöst. Nach 12–20std. Stehen bei Zimmertemperatur, vor direktem Sonnenlicht geschützt, wird der Hauptteil der Lösung durch ein doppeltes Filter (Schleicher und Schüll, Weißband 589) filtriert, der Niederschlag aus dem Kolben auf die Filter gespült und so lange mit kaltem Normalbenzin gewaschen, bis das Filtrat keinerlei öligen Verdampfungsrückstand mehr hinterläßt.

Die Filter mit dem Niederschlag werden dann zur Entfernung von mitgefälltem Paraffin oder Ceresin in einem Extraktionsapparat mit Rückflußkühler (Abb. 97) $\frac{3}{4}$ h mit siedendem Normalbenzin ausgezogen. Anschließend bringt man den Asphalt durch $\frac{3}{4}$ std. Extrahieren der Filter mit siedendem Benzol in Lösung, dampft den Benzolextrakt ein und wägt den Rückstand² nach Trocknen bei 105°.

Der auf diese Weise erhaltene Asphalt soll spröde und glänzend schwarzbraun sein. Ein mattes und schmieriges Aussehen deutet auf noch vorhandene öl- oder paraffinartige Stoffe hin.

Unabhängig von dem Aussehen des Asphalts wird dieser zur Feststellung seiner Reinheit mit kaltem Normalbenzin übergossen und mit einem kleinen Glasstabe soweit wie möglich von den Glaswandungen losgelöst. Man gießt das Normalbenzin durch ein Filter ab, bringt die auf dem Filter befindlichen Asphaltteilchen durch Lösen in heißem Benzol wieder in den Kolben zurück und dampft das Benzol wieder ab.

Dieser Asphaltückstand wird alsdann mit Alkohol ausgekocht und der Alkohol-extrakt durch ein Filter abgegossen. Färbt oder trübt sich nach dem Abkühlen der Alkohol nicht und hatte sich vorher auch das Normalbenzin nicht gelb gefärbt, so war der bereits gewogene Hartasphalt frei von öl- und paraffinartigen Stoffen und wird mit dem ermittelten Gewicht in Rechnung gesetzt.

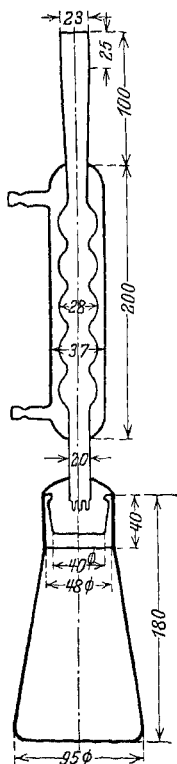


Abb. 97.
Extraktionsapparat
zur Hartasphalt-
bestimmung (nach
Druckvorschrift
Nr. 80 des DVM).

¹ Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln, 5. Aufl., S. 83. Düsseldorf: Stahlseisen, G. m. b. H. 1928; Normblatt DIN DVM 3660.

² Nach den „Richtlinien“ soll man aus dem Extraktionskolben nur den größten Teil des Benzols abdestillieren, die zurückbleibende konz. Asphaltlösung quantitativ in eine gewogene Glasschale (60 mm Ø, 45 cem Inhalt) überführen und hierin vollends eindampfen. Wegen der Gefahr des Verspritzens von Benzollösung erscheint dieses Verfahren nicht besonders empfehlenswert.

Hatte sich jedoch das Normalbenzin gelb gefärbt oder der Alkohol gefärbt oder nach dem Abkühlen durch ausfallende paraffinartige bzw. ceresinartige Stoffe getrübt, so wird der mit Alkohol nachbehandelte Hartasphalt nach Wiedervereinigung des Restes in dem Kölbchen mit den auf dem Filter befindlichen Asphaltteilchen nach deren Auflösung in heißem Benzol bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Diese abwechselnde Behandlung mit Normalbenzin, Alkohol und Benzol ist zu wiederholen, bis der Hartasphalt die ihn kennzeichnenden Eigenschaften zeigt und sein Gewicht nicht mehr ändert.

Prüffehler: $\pm 0,02\%$ vom Gewicht des Ausgangsmaterials.

Toleranz: $\pm 0,04\%$. Abweichungen nach unten sind zulässig.

An Stelle der doppelten Weißbandfilter empfehlen P. Woog und J. Givaudon¹ die Verwendung eines Glasfildertiegels, dessen Filterfläche mit einer Schicht von 4 g feinsten Glaspulvers (durch ein Sieb von 0,058 mm Maschenweite passiert) bedeckt ist. Man filtriert die Normalbenzinlösung durch den gewogenen Tiegel, extrahiert mit Normalbenzin, wie bei der Richtlinienvorschrift, trocknet (105°) und wägt den Tiegel (Gewichtszunahme = Asphalt + feste Fremdstoffe), extrahiert nunmehr erschöpfend mit Benzol, trocknet und wägt den Tiegel abermals (Gewichtsabnahme = Hartasphalt). Der Benzolextrakt kann zur Kontrolle gewogen und wie oben auf Reinheit geprüft werden. Der Rückstand im Tiegel stellt die festen (benzin- und benzolunlöslichen) Fremdstoffe dar. Das Verfahren wird besonders für gebrauchte Schmieröle empfohlen, bei denen der feine Ölrückstand durch die Weißbandfilter nicht vollständig zurückhalten läßt und die Asphaltbestimmung nach der Richtlinienmethode demgemäß ungenaue Werte gibt.

Ein der Richtlinienmethode entsprechendes, etwas vereinfachtes Verfahren ist unter Verwendung von zwischen 60 und 80° siedendem, durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure von aromatischen Kohlenwasserstoffen bis auf höchstens 0,5% befreitem Petroleumbenzin, auch in England vorgeschrieben².

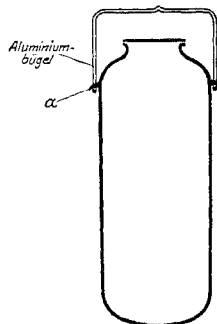


Abb. 98. Schleudergläschen nach Tausz.

Mikromethode³ (für Handelsanalysen nicht eingeführt). 0,2—0,5 g Substanz werden in einem Schleudergläschen (Abb. 98) auf der Mikrowaage abgewogen, in 1 cem Benzol gelöst und mit etwa 20 cem Normalbenzin gefällt. Auf einer schnelllaufenden Zentrifuge (3000 Umdrehungen/min) wird 10 min zentrifugiert, die klare Lösung abgegossen, der Rückstand in 1 cem Benzol gelöst, mit 20 cem Normalbenzin gefällt und dies im ganzen 4mal ausgeführt. Dann trocknet man das Gläschen 15 min bei 100° und wägt. Die ganze Bestimmung dauert nur 2 h.

A.S.T.M.-Methode⁴. Zur Bestimmung des Hartasphaltgehalts, der sog. „Precipitation number“, wird in Amerika eine Zentrifuge der gleichen Art benutzt wie zur Wasserbestimmung (s. S. 118). Auch für die Form und Graduierung der Gläser⁵ sowie für die anzuwendende Umdrehungszahl gelten die gleichen Vorschriften.

In jedes der beiden Zentrifugengläser füllt man bei Zimmertemperatur genau 10 cem des Öles ein und verdünnt sie mit Leichtbenzin⁶ auf genau 100 cem. Die

¹ P. Woog u. J. Givaudon: Bull. Soc. chim. France [4] 47, 1419 (1930); vgl. auch K. O. Müller: Erdöl u. Teer 8, 235 (1932), der mit diesem Verfahren sehr gute Resultate erhielt. ² I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 90. 1929.

³ J. Tausz u. A. Lüttgen: Petroleum 14, 653 (1918/19).

⁴ A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 199.

⁵ Nur die konischen Zentrifugengläser, Abb. 74b, sind hier zu verwenden.

⁶ Das an Stelle des S. 225 beschriebenen „Normalbenzins“ benutzte Benzin muß ein Erdölbenzin von $d_{15,6}^{15,6} = 0,692—0,702$, Anilinpunkt 58—60°, Siedebeginn (nach A.S.T.M.) nicht unter 50°, Siedeschluß (nach A.S.T.M.) nicht über 130° C sein. Der 50%-Punkt, d. h. die Temperatur, bis zu der die Hälfte des Benzins übergeht, soll zwischen 70 und 80° liegen. Die Siedegrenzen sind also viel weiter gezogen als beim „Normalbenzin“.

mit einem Korken (nicht Gummistopfen) dicht verschlossenen Gläser werden mindestens 20mal umgeschüttelt, wobei man die Flüssigkeit aus der graduirten Spitze jedesmal vollständig abfließen läßt. Dann werden die Gläser 5 min lang in ein Wasserbad von 32—35° gesetzt und nach kurzem Lüften der Korken (zum Druckausgleich) noch wenigstens 20mal wie vorher umgeschüttelt. Man muß zuletzt eine vollkommen homogene Lösung erhalten, die auch aus der Verjüngung des Zentrifugenglases schnell vollständig abläuft.

Hierauf zentrifugiert man 10 min lang, liest das Volumen des Bodensatzes auf 0,1 ccm (wenn möglich auf 0,05 ccm) ab und wiederholt diese Operationen, bis drei aufeinanderfolgende Ablesungen genau übereinstimmen (4mal Zentrifugieren genügt in der Regel). Die Ablesungen an beiden Gläsern dürfen nicht um mehr als 0,1 ccm differieren; ihr Mittelwert ist die „Precipitation number“.

Die Genauigkeit dieser volumetrischen Methode beträgt im Falle 0,5%, steht also hinter derjenigen der Richtlinienmethode (0,02%) weit zurück. Sie genügt aber den wesentlich geringeren Anforderungen, welche z. B. von der amerikanischen Regierung an dunkle Schmieröle (Achsenöl, Zylinderöl) gestellt werden, nämlich „Precipitation number“ höchstens 0,5, d. h. 5 % Hartasphalt, während die „Richtlinien“ für Zylinderöle 0,1 bis höchstens 0,5%, für Achsenöle höchstens 2 % Hartasphalt zulassen.

b) In Alkohol-Äther (1 : 2) unlöslicher Asphalt (Weichasphalt, einschließlich Hartasphalt).

α) Nachweis. Löst man 1 ccm Öl in 25 ccm Äther und fügt 12½ ccm 96-gew.-%igen Alkohol hinzu, so fallen außer den in Benzin unlöslichen harten Asphaltstoffen auch die weicheeren Asphaltstoffe, gemeinsam mit paraffin- bis erdachsartigen Bestandteilen, als flockiger, in Benzol löslicher Niederschlag aus, welcher sich in der Regel zu einer zähen, an den Wandungen des Gefäßes anhaftenden Masse zusammenballt und auf dem Wasserbade schmilzt.

β) Quantitative Bestimmung. 2 g Öl werden in einem Kolben mit eingeschlifffenem Stopfen (Jodzahlkolben) in 50 ccm Äthyläther (d_{15} 0,72) bei Zimmertemperatur gelöst und mit 25 ccm 96-gew.-%igem Alkohol unter langsamem Eintropfen aus einer Bürette und ständigem Schütteln versetzt. Nach 5std. Stehen bei 15° filtriert man durch ein Faltenfilter (Weißband 589) und wäscht mit Alkohol-Äther (1 : 2) aus, bis etwa 20 ccm Filtrat, eingedampft, nicht mehr ölige Stoffe, sondern höchstens Spuren (1—2 mg) pechartiger Bestandteile hinterlassen. Den ausgewaschenen Asphalt, welcher meistens noch erdachsartige Stoffe enthält, kann man z. B. in der beim Hartasphalt beschriebenen Weise durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol (ohne Anwendung von Normalbenzin) von diesen Beimengungen befreien¹.

Nach einem Vorschlag der Ernst Schliemanns Ölwerke, Hamburg², verfährt man zur vollständigen Entfernung von paraffin- und ceresinartigen Stoffen, auch bei Hartasphalt, am besten folgendermaßen³:

Nach jedesmaligem Auskochen des Asphalts mit absolutem Alkohol wird der alkoholische Auszug auf ein Filter dekantiert; die hierbei aufs Filter gelangten Asphaltteilchen werden mit einigen Kubikzentimetern thiophenfreiem Benzol wieder in das Kölbchen gespült, worauf das Benzol wieder verdampft wird.

Durch das wiederholte Auflösen des Asphalts in Benzol gelingt es leichter als durch Zerreiben mit dem Glasstabe, die von dem Asphalt eingeschlossenen Paraffin- bzw. Ceresinanteile an die Oberfläche zu bringen, so daß sie von dem siedenden Alkohol gelöst werden können.

¹ Engler u. Albrecht: Ztschr. angew. Chem. 14, 913 (1901).

² Briefl. Mitt. von K. H. Schünemann.

³ Holde: Petroleum 22, 799 (1926).

c) Durch konzentrierte Schwefelsäure
nach der sog. Accisemethode¹ abzuscheidende Asphaltstoffe.

Man füllt 50 ccm Benzin² in einen etwa 4 cm weiten graduieren 200-ccm-Schüttelzylinder, gibt dazu 50 ccm trockenes Öl, mischt gut durch und füllt mit Benzin auf 150 ccm auf. Hierauf schüttelt man die Lösung 3 min lang mit 10 ccm konz. H_2SO_4 (1,84). Nach 1std. Stehen läßt man zur Erzielung einer schärferen Trennungsschicht etwas helles Mineralöl ($d_{15} = 0,905-0,910$) an der Zylinderwand langsam dazulaufen, liest nunmehr das durch Aufnahme der Asphaltstoffe vergrößerte Volumen der Säureschicht ab und berechnet aus der Volumenzunahme dieser Schicht durch Multiplikation mit 2 den Asphaltgehalt in Vol.-%.

Dieses Verfahren dient nicht, wie die unter a) und b) beschriebenen Methoden zur Bestimmung der bereits in dem ursprünglichen Öl vorhandenen Asphaltstoffe; vielmehr werden erst durch die Einwirkung der konz. Schwefelsäure — ähnlich wie bei der Raffination mit konz. Schwefelsäure — die besonders reaktionsfähigen (z. B. stark ungesättigten) Ölbestandteile sulfoniert bzw. polymerisiert und damit benzinunlöslich gemacht. Das Verfahren nähert sich in dieser Beziehung den Verfahren zur Bestimmung der aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe (S. 212).

Nach Gurwitsch³ gibt die Acciseprobe allenfalls darüber Aufschluß, ob ein Rohöl, Masut od. dgl. zur Schmierölherstellung tauglich ist oder nicht. Zur Prüfung von Schmierölen — wozu die gleiche oder eine ähnliche⁴ Methode herangezogen worden ist — ist sie dagegen nicht geeignet, da erstens die mit Schwefelsäure reagierenden, bei der Probe als minderwertig abgeschiedenen Bestandteile nach neueren Anschauungen die Schmiereigenschaften und die Haltbarkeit des Öles im Betriebe zum Teil günstig beeinflussen und zweitens noch nicht einmal die unmittelbaren Analysenergebnisse selbst ganz eindeutig sind; denn einerseits nimmt die Schwefelsäure die Asphaltstoffe nicht restlos auf, andererseits schließt der entstehende Ölgoudron mitunter soviel Benzin und Öl ein, daß nach der Acciseprobe für den Asphaltgehalt Werte von 100% und darüber gefunden werden können⁵.

11. Paraffingehalt.

Die Bestimmung des Paraffingehaltes im Rohöl dient zur Beurteilung der bei der Verarbeitung erzielbaren Paraffinausbeute; sie wird ferner zollamtlich zur Entscheidung darüber benutzt, ob ein Rohpetroleum als solches oder als Schmieröl zu verzollen ist. Bei einem höheren Paraffingehalt als 8% unterliegt das Öl dem (höheren) Schmierölzoll.

Bestimmungsweise.

a) Vorbereitung des Materials.

Die Paraffinbestimmungsmethoden beruhen auf der Schwerlöslichkeit des Paraffins in gewissen Lösungsmitteln bei tiefen Temperaturen (— 20

¹ Russische Accisevorschriften für in- und ausländische Mineralöle vom 24. 2. 1906; vgl. A. F. Dobryansky: Analyse von Erdölprodukten (russ.), 1925, S. 86; A. N. Sachanen u. M. D. Tilicheyev: Chemistry and Technology of Cracking (englische Übersetzung des russischen Originals). New York: The Chemical Catalog Comp., Inc., 1932, S. 8.

² d_{15} etwa 0,740. Die übrigen Eigenschaften des Benzins sind nicht näher definiert.

³ Gurwitsch: Neftjanoje Djelo 1914, Nr. 6; Petroleum 9, 1303 (1914).

⁴ G. Baum: Ztschr. angew. Chem. 39, 474 (1926); vgl. Typke: Erdöl u. Teer 2, Heft 29 (1926).

⁵ Rakusin: Petroleum 18, 47 (1922); Gurwitsch, Wissenschaftl. Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Aufl., S. 271. Berlin: Julius Springer 1924.

bis -15°). Da aber die Asphaltstoffe unter den gleichen Bedingungen ausgefällt werden, läßt sich der Paraffingehalt unmittelbar nur in asphaltfreien Ölen (Destillaten) bestimmen, so daß asphalthaltige Öle, d. h. alle dunklen Rohöle oder Rückstände (Masut usw.), vor der Paraffinfällung von Asphaltstoffen befreit werden müssen.

Am einfachsten geschieht dies nach der deutschen zollamtlichen Methode durch Destillation des paraffinhaltigen Öles bei Atmosphärendruck.

Zollamtliche Vorschrift. Von 100 g Erdöl werden zunächst in tubulierter Glasretorte alle bis 300° (Thermometer im Dampf) übergehenden Teile (Leichtöle) rasch abdestilliert. In eine neue gewogene Vorlage (ohne Kühler) treibt man dann sämtliche schweren, paraffinhaltigen Öle bis zur vollständigen Verkokung des Rückstandes ohne Thermometer über und bestimmt das Gesamtgewicht des Schweröldestillats; in diesem wird der Paraffingehalt nach Engler-Holde bestimmt; aus dem Paraffingehalt des Schweröldestillats wird der Paraffingehalt in 100 g des Erdöls berechnet.

In England ist folgendes Destillationsverfahren — nur für asphalthaltige Öle — vorgeschrieben¹:

Nach Abdestillieren der unter 340° (Thermometer im Öl!) siedenden Anteile destilliert man 20 g des Rückstandes zersetzend aus einer kleinen Aluminiumretorte. Während der Crackdestillation läßt man die Temperatur von $100-300^{\circ}$ um je $15^{\circ}/\text{min}$, von $300-400^{\circ}$ um $10^{\circ}/\text{min}$ steigen und steigert sie bei gleicher Flammengröße noch bis auf 430° . Diese Temperatur hält man konstant, bis kein Destillat mehr übergeht, und verwendet das Destillat für die Paraffinbestimmung (s. u.).

Da das Paraffin bei der Crackdestillation erheblich zersetzt werden kann², so wird das Schweröl (die unter 300° siedenden Anteile enthalten kein — oder nur sehr wenig — Paraffin) zur Ermittlung der Betriebsausbeuten an Paraffin besser in der S. 157 beschriebenen Weise mit überhitztem Wasserdampf destilliert, und zwar in Rücksicht darauf, daß bis zur Verkokung des Rückstandes destilliert werden muß, nicht aus einer kupfernen, sondern aus einer gußeisernen Destillierblase (Abb. 83, S. 155). A. Chmélevsky³ empfiehlt sogar, das Schweröl im Kathodenvakuum zu destillieren. Wie S. 157 erwähnt, muß man aber nach Burstin das Rohöl etwas zersetzend destillieren oder sehr stark raffinieren, weil andernfalls das Paraffin in schlecht filtrierbarer Form ausfällt.

In welchem Maße die Paraffinausbeute durch schonendere Destillation erhöht werden kann, zeigt Tabelle 39.

Tabelle 39. Beeinflussung der Paraffinausbeute durch die Destillationsweise, nach Scheller.

Erdöl von	Campina	Policiori	Boryslaw (Rückstand)
Paraffingehalt im Crackdestillat %	5,7	13,1	12,3
Paraffingehalt im Wasserdampfdestillat % .	11,3	16,7	17,9

Scheller sucht die Zersetzung des Paraffins ferner dadurch vermeiden, daß er das Schweröl zur Paraffinbestimmung nach Abtreibung der bis 250°

¹ I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 216. 1929.

² Scheller: Petroleum 8, 905 (1912/13).

³ A. Chmélevsky: Revue Pétrolifère 1932, 982; C. 1932, II, 2574.

siedenden Bestandteile überhaupt nicht destilliert, sondern nur mit rauchender Schwefelsäure raffiniert.

Hierzu wird das Schweröl mit niedrigsiedendem Benzin in einen Scheidetrichter gespült und mit 50 % eines Gemisches gleicher Teile konz. und rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Nach 24–36std. Stehen bei Zimmertemperatur wird die Säure abgelassen, das Öl mit Benzin in einen zweiten Scheidetrichter gespült, warm gelaugt und sehr gründlich mit heißem Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Benzins wird der helle Rückstand gewogen, darin das Paraffin nach Engler-Holde (s. u.) bestimmt und von Spuren harzartiger, färbender Stoffe durch Behandeln mit heißem Alkohol getrennt.

Dieses Verfahren liefert zwar zum Teil bedeutend höhere Paraffinausbeuten als die zollamtliche Methode (s. Tabelle 40), es ist jedoch ziemlich langwierig und entspricht auch nicht der technischen Paraffingewinnung, bei welcher das Erdöl vor der Paraffinabscheidung stets — natürlich nicht so destruktiv wie bei der zollamtlichen Methode — destilliert wird.

Das ohne Destillation abgeschiedene Paraffin ist übrigens nicht nur der Menge, sondern auch der Art nach von dem destillierten Paraffin verschieden, da im ursprünglichen Öl enthaltene ceresinartige Kohlenwasserstoffe, die bei dem Schellerschen Verfahren mitbestimmt werden, bei der Crackdestillation nicht oder nur unter partieller Zersetzung und Bildung kristallisierter Paraffine übergehen.

Tabelle 40. Unterschiede im Paraffingehalt verschiedener Rohöle bei der Bestimmung nach Scheller und nach der zollamtlichen Methode.

Erdöl von	Policiori	Campina	Boryslaw	Grosny
Paraffingehalt des Erdöls, nach der Crackdestillation aus dem Paraffingehalt des Destillats ermittelt . . .	4,9	3,0	6,0	6,4
Paraffingehalt, nach Scheller im undestillierten, raffinierten Erdöl bestimmt	5,1	5,1	7,4	8,5

Besondere Bedeutung besitzt die Frage der Zersetzung des Paraffins bei der Destillation für die Untersuchung von Erdölaspalten für Straßenbauzwecke. Näheres über die für diesen Fall vorgeschlagenen Modifikationen des Paraffinbestimmungsverfahrens s. S. 418.

b) Bestimmung des Paraffins im destillierten bzw. raffinierten Schweröl.

α) Mit Alkohol-Äther nach Engler-Holde¹. 5 g Schwerölestillat bzw. -raffinat werden in einem Gemisch aus gleichen Volumenteilen absolutem Alkohol und Äthyläther bei Zimmertemperatur gelöst und dann unter beständiger Abkühlung bis auf — 20° gerade mit so viel Alkohol-Äther (1:1) versetzt, daß alles Öl gelöst ist und nur Paraffinflocken sichtbar sind. Stark paraffinhaltige Öle werden zunächst (evtl. unter Erwärmen) in Äther gelöst und dann mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Das abgeschiedene Paraffin wird auf einem durch Viehsalz und Eis (— 21°) gekühlten Trichter (s. Abb. 99) von der ätherisch-alkoholischen Lösung durch Filtration unter schwachem Saugen getrennt und von etwa noch anhaftendem Öl durch Waschen mit entsprechend stark gekühltem Alkohol-Äther befreit, bis

¹ Engler u. Böhm: Dinglers polytechn. Journ. **262**, 473 (1886); Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **14**, 211 (1896).

5 cem des Filtrats nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad einen beim Erkalten nicht mehr flüssigen, sondern paraffinartigen Rückstand ergeben. Zu langes Auswaschen ist wegen der immerhin merklichen Löslichkeit des Paraffins im Fällungsgemisch zu vermeiden. Dann wird das gesamte Filtrat nochmals eingedampft, in wenig Alkohol-Äther gelöst, auf -20° abgekühlt und etwa noch ausfallendes Paraffin abfiltriert und ausgewaschen. Die vereinigten Paraffinniederschläge werden mit heißem Benzol in ein gewogenes Kölbchen gespült. Erweist sich der nach vorsichtigem Abstreifen des Lösungsmittels auf dem Wasserbade erhaltene Rückstand nach Erkalten als hartparaffinartig, so wird er im Trockenschrank $\frac{1}{4}$ h auf 105° erhitzt und nach Erkalten gewogen; weiches, unter 45° schmelzendes Paraffin wird zweckmäßig nur bei etwa 50° im Vakuumexsiccator einige Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Von mitgefallenen harzartigen Stoffen braun gefärbtes Paraffin wird durch wiederholtes Auskochen mit absolutem Alkohol und Dekantieren von dem größtenteils ungelöst bleibenden Harz getrennt. Genügt dies Verfahren nicht, so muß man mit einigen Prozenten konz. Schwefelsäure raffinieren.

Von festen Paraffinmassen wägt man 0,5–1,7 g ab und löst sie in 10–20 cem Alkohol-Äther (s. auch S. 301).

Zu den gefundenen Paraffinmengen addiert man in Rücksicht auf die partielle Löslichkeit des Paraffins im Alkohol-Äther 0,2% bei völlig flüssigen Ölen, 0,4% bei solchen Ölen, die schon bei $+15^{\circ}$ Abscheidungen zeigen, und 1% bei festen Massen.

Die fabrikatorische Ausbeute an Weißparaffin beträgt erfahrungsgemäß 60–65% der nach Engler-Holde bestimmten, in der Technik als „theoretischer Paraffingehalt“ bezeichneten Paraffinmenge.

Zur Vermeidung der Schwierigkeiten, welche das Auswaschen des

Paraffinniederschlages bei -20° bereitet, wurde das vorstehende Verfahren von der I.P.T.¹ folgendermaßen modifiziert:

Der durch Auflösen von 3–5 g Substanz² (bei Destillaten, die bei Zimmertemperatur keine Krystallausscheidungen zeigen, 8–10 g) in 50 cem Alkohol-Äther (1:1) und Abkühlung auf -20° erhaltene Paraffinniederschlag wird abfiltriert und das Krystallisationsgefäß einmal mit 5 cem Alkohol-Äther von -20° ausgespült. Hierauf wird der Niederschlag trockengesaugt und in heißem Petroleumbenzin (Siedegrenzen $60-80^{\circ}$, frei von Schwefel und aromatischen Kohlenwasserstoffen) gelöst. Mit dem gleichen Lösungsmittel wird auch das Krystallisationsgefäß ausgewaschen. Die Benzinlösung wird eingedampft und der Rückstand in 15 cem wasserfreiem Aceton durch kurzes Aufkochen unter Umrühren mit einem Glasstabe gelöst. Die Lösung wird nun auf $+15^{\circ}$ abgekühlt, das auskrystallisierte Paraffin abfiltriert und mit 10–15 cem Aceton von $+15^{\circ}$ ausgewaschen. Darauf wird das Paraffin in Benzin ($60/80$) gelöst, die Lösung in einem gewogenen Becherglase (50 cem) zur Trockne verdampft und der Rückstand nach 15 min langer Trocknung bei 105° gewogen.

β) Mit Butanon nach Schwarz und v. Huber³. Bei dieser Methode fallen bei einmaliger Fällung auch die Weichparaffine mit aus; die Temperatur

¹ Standard Methods, 2. Aufl., S. 216. 1929.

² Die Einwäge ist so zu bemessen, daß etwa 50–100 mg Paraffin erhalten werden.

³ Schwarz u. v. Huber: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 20, 242 (1913).

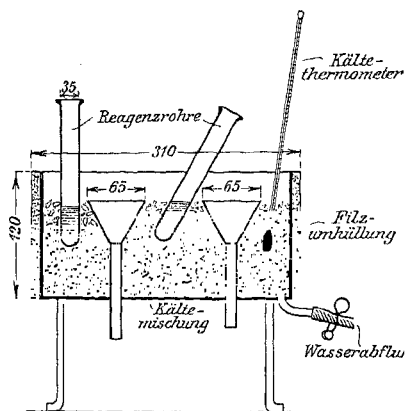


Abb. 99. Kältetrichter zur Paraffinfiltration.

kann bei der Filtration ohne Schaden für das Ergebnis bis auf -15° steigen. Die Methode wird daher, besonders wenn auf die völlige Miterfassung der Weichparaffine Wert gelegt wird, und wegen der einfacheren Arbeitsweise, gern benutzt.

Man löst 1—5 g Destillat (von Paraffinmassen entsprechend weniger) bei Zimmertemperatur in möglichst wenig Butanon (d_{20} 0,812; 1,3% H_2O enthaltend), kühlt auf etwa -20° ab und setzt noch so viel Butanon hinzu, daß in der Kälte sämtliches Öl gerade gelöst ist. Dann filtriert man den Niederschlag auf einem Kältetrichter (Abb. 99) ab und wäscht ihn mit je 5—10 ccm gekühltem Butanon (0,812) bei Temperaturen nicht oberhalb -15° unter Umrühren mit dem Thermometer so lange aus, bis einige ccm der Waschflüssigkeit nach dem Abdampfen keine Spur Öl mehr hinterlassen (in der Regel genügt 4—5maliges Auswaschen). Das Paraffin wird dann nach dem Herausnehmen des Filters aus dem Kältetrichter in heißem Benzol gelöst, die Lösung in üblicher Weise eingedampft und der Rückstand gewogen.

Bei einmaliger Fällung nach dieser Methode stimmen die Resultate mit denjenigen des Verfahrens von Engler-Holde (2malige Fällung), sowohl der Menge wie dem Schmelzpunkt des Gesamtparaffins nach, völlig überein.

Bei der Analyse von Paraffin und Paraffinmassen ist auch das Acetonverfahren von Erdmann (S. 536) gebräuchlich, allerdings mehr in der Braunkohlen- als in der Erdölindustrie, da die Mineralöle aus Erdöl in Aceton bedeutend schwerer löslich sind als die Braunkohlenteeröle.

12. Aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die chemische Konstitution der im Erdöl und seinen Produkten enthaltenen Kohlenwasserstoffe ist für deren technische Verarbeitung und Verwendung teilweise von großer Bedeutung. Z. B. ist der Gehalt an aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen bei Leuchtöl für seine Leuchtkraft, bei Motorenbenzin für seine Kompressionsfestigkeit von Wichtigkeit. Die Bestimmung der verschiedenen Kohlenwasserstoffarten wird aber in der technischen Analyse in der Regel nur bei den Verarbeitungsprodukten Benzin, Leuchtöl, Schmieröl usw. vorgenommen.

Für die unmittelbare Analyse des Rohöles wurde von Nastjukoff¹ die Behandlung mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure vorgeschlagen, durch welche man bei aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser, Benzin und Chloroform unlösliche, „Formolit“ genannte, rote oder grüne Kondensationsprodukte erhält. Unter den gleichen Bedingungen liefern ungesättigte cyclische, z. B. partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe einen rotbraunen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag, Olefine eine rotbraune sirupöse Flüssigkeit, während gesättigte Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe keine Reaktion geben². Das Verfahren wurde zwar verschiedentlich bei wissenschaftlichen Untersuchungen herangezogen³ und von Nastjukoff selbst in neuerer Zeit⁴ auch zum Zweck der technischen Beurteilung von Rohölen hinsichtlich der Ausbeuten an Leuchtpetroleum, Schmierölen usw. weiter ausgebaut. Die an anderer Stelle⁵ gesammelten Erfahrungen

¹ Nastjukoff: Petroleum 4, 1336 (1908/09).

² Severin: ebenda 6, 2245 (1911).

³ Herr: ebenda 4, 1284, 1339, 1397 (1909); Chem.-Ztg. 33, 327 (1909); 34, 893 (1910); Marcusson: ebenda 35, 729 (1911); 47, 252 (1923).

⁴ Nastjukoff: Journ. chem. Ind. Nr. 4. Moskau 1925; Petroleum 22, 1349 (1926); 23, 1451 (1927).

⁵ H. Werner: ebenda 25, 1071 (1929).

zeigen aber, daß die von Nastjukoff gezogenen Schlüsse mit den Betriebsergebnissen vielfach nicht übereinstimmen; über eine praktische Anwendung der Formolitzahl ist daher auch weiter nichts bekannt geworden. Von einer näheren Beschreibung der verschiedenen Ausführungsformen sei daher abgesehen¹.

Zerlegung von Kohlenwasserstoffgemischen mittels flüssigen Schwefeldioxyds.

Das bekannte Raffinationsverfahren von Edeleanu², das auf der Löslichkeit der aromatischen und cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe und der Schwerlöslichkeit der gesättigten Naphthen- und Paraffinkohlenwasserstoffe in flüssigem SO_2 beruht, wird in nachstehender Form auch zur laboratoriumsmäßigen Trennung der genannten Kohlenwasserstoffgruppen benutzt. Nach Marcusson sowie nach Tausz und Stüber³ werden allerdings auch Paraffin- und Naphthenkohlenwasserstoffe merklich von flüssigem SO_2 gelöst.

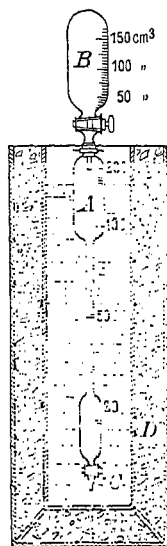


Abb. 100.
Edeleanu-Apparat.

Versuchsausführung⁴. Die starkwandige, graduierte Bürette *A* (s. Abb. 100) von 200 ccm Inhalt, beiderseits birnenförmig ausgeblasen und mit gegen Hinausdrücken geschütztem Ablaßhahn versehen, wird mit 50 ccm des zu untersuchenden Destillats gefüllt. Das ebenfalls starkwandige, etwa 230 ccm fassende, graduierte Gefäß *B* besitzt gleichfalls einen gegen Hinausschleudern geschützten Hahn und wird mittels einer durch den Hahn geführten Glascapillare unter Vermeidung von Erwärmung mit einer dem doppelten Gewicht des angewendeten Öles entsprechenden Menge flüssigem SO_2 beschickt, z. B. bei einem spez. Gew. des Öles von 0,9 und des SO_2 von 1,5 mit 60 ccm SO_2 . Man läßt beide Gefäße in einem Kältebad auf -12° abkühlen, das aus zwei außen mit Korkplatten isolierten Blechzylindern *C* und *D* besteht, von denen der innere *C* mit Petroleumdestillat oder Alkohol, der äußere *D* mit einer Kältemischung aus Eis und Viehsalz gefüllt ist. Dann verbindet man die beiden Glasgefäße *A* und *B* mit einem gut schließenden Korkring und verstärkt die Verbindung durch Kupferdraht. Man läßt nun aus dem zylindrischen Gefäß zunächst so viel SO_2 in die Bürette fließen, daß sich in deren unterem Teile nach dem Umschütteln eine geringe, nicht mehr schwindende Flüssigkeitsschicht bildet, und weiterhin noch $\frac{1}{3}$ des übrigbleibenden SO_2 . Man kühlt jetzt Gefäß *B* von neuem auf -12° , schüttelt durch und zieht die untere Flüssigkeitsschicht, welche die in SO_2 gelösten Bestandteile enthält, in ein Dewargefäß ab. In gleicher Weise verfährt man mit den übrigen $\frac{2}{3}$ des SO_2 und läßt jedesmal

die SO_2 -Lösung in dasselbe Dewargefäß hineinfließen. In der Bürette verbleiben die nicht gelösten gesättigten Kohlenwasserstoffe.

Bei hochsiedenden Destillaten, wie Gasöl oder Schmieröl, genügt es, aus Extrakt und unlöslichem Rückstand das SO_2 spontan verdunsten zu lassen und die Mengenverhältnisse der beiden Kohlenwasserstoffgruppen entweder durch Wägung oder volumetrisch unter Berücksichtigung der spez. Gew. der beiden Fraktionen zu bestimmen.

Bei niedriger siedenden Destillaten wie Benzin und Leuchtöl würden beim Verdunsten des SO_2 durch Mitreißen niedrigsiedender Anteile Verluste entstehen können. Hier empfiehlt es sich, das SO_2 nicht zu verdampfen, sondern in einem geschlossenen Gefäß mittels einer alkalischen Lösung in folgender Weise zu absorbieren:

¹ Siehe 6. Aufl. dieses Buches, S. 111 u. 274, sowie Engler-Höfer-Tausz: Das Erdöl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 146. 1930.

² Edeleanu: D.R.P. 216 459 vom 23. 5. 1908 (Disconto-Gesellschaft); Petroleum 9, 862 (1913/14).

³ Tausz u. Stüber: Ztschr. angew. Chem. 32, 175 (1919).

⁴ Apparatur zu beziehen von Dr. H. Göckel, Berlin NW 7, Luisenstr. 21.

Nach Ablassen der SO_2 -Lösung verbindet man die Bürette mittels eines Korkstopfens mit dem Glaskolben (Abb. 101) und läßt allmählich die mit SO_2 behandelte Ölschicht durch ein enges Rohr in einer Alkalilösung aufsteigen. Nach Neutralisation des SO_2 und Abkühlen des Kolbeninhalts lüftet man den Stopfen und läßt durch den Seitenansatz so lange Wasser zufließen, bis sich alles Öl im graduierten Teil des Halses gesammelt hat. Man liest nun das Volumen der Ölschicht ab, bestimmt das spez. Gew. des Öles und berechnet aus den erhaltenen Daten die Menge der gesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Differenz zwischen diesem Gewicht und dem Gewicht des ursprünglichen Destillats ergibt annähernd den Gehalt an aromatischen und ungesättigten, als solche durch die Löslichkeit gekennzeichneten Kohlenwasserstoffen.

Wenn man auch wegen der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussungen durch SO_2 keine genaue Trennung der gesättigten und aromatischen bzw. ungesättigten Kohlenwasserstoffe erzielen kann, so haben sich doch die mit der Methode erhaltenen Versuchsdaten für die technische Bewertung der Erdöldestillate bei der sog. Edeleanu-Apparatur als ausreichend erwiesen.

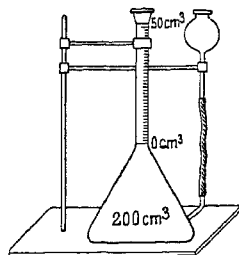


Abb. 101. Meßkolben zum Edeleanu-Apparat.

VII. Pharmakologische und physiologische Eigenschaften¹.

Die pharmakologischen und physiologischen Eigenschaften des Roherdöles und der ihm nahestehenden Stoffe, wie Braunkohlenteer, Schiefer-
teer usw., ergeben sich, da sie Gemische von zahlreichen Einzelbestandteilen (Benzin, Petroleum, Paraffin, Schmierölen usw.) sind oder, wie z. B. Asphalt, beim Erhitzen Öldämpfe abgeben, aus den physiologischen Eigenschaften der Einzelbestandteile. So ist es bekannt, daß die leichten Destillate (Gasolin, Petroläther) zur Mischmarkose mit Äther und Chloroform benutzt werden.

Nach neueren überraschenden Feststellungen² soll das weibliche Brunsthormon (Oestrin) außer im Ovarium, im männlichen Harn und Hoden auch in Mineralölen und anderen bituminösen Stoffen vorkommen, z. B. in Petroleum bis 50 Mäuse-Einheiten (ME)/ccm, in Extrakten von Braunkohle 100 ME/kg, in Naphthan 2500 ME/kg. Nach B. Zondek (s. Fußn. 2) müsse die chemische Identität des in Mineralöl vorkommenden Brunsthormons mit den aus Pferde- und Menschenharn isolierten Hormonen noch zu erweisen sein. Nach Schoeller³ soll allerdings in der für das Brunsthormon außerordentlich spezifischen Wirkung ein genügender Beweis für die Identität mit dem entsprechenden Hormon aus Mineralöl liegen.

In der Therapie, und zwar hauptsächlich zu dermatologischen Zwecken, werden Vaseline (S. 305), Paraffinum liquidum, sowie Naphthalan (als Salbengrundlage) benutzt. Gewisse Mineralöle enthalten ungesättigte partiell hydrierte terpen- oder polyterpenähnliche Kohlenwasserstoffe, die ausgesprochen bindegewebsanregend

¹ Lehrbuch der Toxikologie von L. Lewin, 2. Aufl., S. 202. 1897; E. Poulsson: Lehrbuch der Pharmakologie, 9. Aufl., S. 30, 232. Leipzig: S. Hirzel 1930; Th. Weyl: Die Krankheiten der Petroleumarbeiter, Handbuch der Arbeiterkrankheiten, S. 210. 1907; A. Hoffmann: Die Krankheiten der Arbeiter in Teer- und Paraffin-fabriken. Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öff. Sanitätsw., 3. F., Bd. 5, Heft 2 u. 6; W. Ebstein-Göttingen in Engler-Höfer, Bd. 1, S. 774f. 1913.

² S. Aschheim: Dählemer med. Abend, Angew. Chem. 45, 134 (1932).

³ Schoeller: Ztschr. angew. Chem. 44, 279 (1931).

sind, und dienen daher nach Entfernung schädlicher Bestandteile als „Granugenol“ zum Reinigen der Wunden und Beförderung des Heilprozesses¹. Reines Paraffinum liquidum dient unter verschiedenen Namen als darmschmierendes und die Darmpéristaltik förderndes Mittel. Ungenügende Reinheit des Öles ist bedenklich (s. u.). Auf die Haut wirken hochsiedende Petroleumprodukte, wie Rohparaffin und hochsiedende Öle, mehr schädigend ein als niedrigsiedende, anscheinend wegen der ungenügenden Reinigung der Rohprodukte von sauerstoff- und schwefelhaltigen Stoffen.

Die Petroleumarbeiter sind namentlich durch die Petroleumvergiftung, die das Rohparaffin abpressenden Paraffinarbeiter durch die Paraffinkrätze bedroht, die meistens auf dem Handrücken auftritt. Nicht selten tritt auch Carcinom als Folge des Hantierens mit Paraffin auf. Die Paraffinkrätze beruht auf einer Erkrankung der Talgdrüsen der Haut (vgl. S. 291).

Rohpetroleum kann in Dampfform oder als solches allgemeine Hautvergiftung erzeugen. Arbeiter, welche den Benzinkohlenwasserstoffe enthaltenden Dampf in Petroleumgruben, Petroleumbottichen usw. einatmen, werden bewußtlos und asphyktisch. Die Pupillen werden eng, der Puls kaum fühlbar, Husten und Würgen und als Nachkrankheit Lungenentzündung können auftreten, nach häufiger Einatmung auch der Tod. Reine Benzindämpfe, besonders Pentan, bewirken Bewußtlosigkeit, Atemstörung, Erbrechen usw. In flüssiger Form eingeführt, erzeugen 12 g Benzin oder 750 g Petroleum beim Menschen den Tod. Petroleum geht dabei als solches nicht in den Harn über. Auf Mäuse wirken Benzindämpfe giftig, Benzol tödlich². Auch Menschen können infolge Einatmens von Benzoldämpfen sterben³; die Dämpfe werden in den Luftwegen bei Menschen fast vollkommen resorbiert⁴. Nach Lehmann ist Rohbenzol giftiger als Handelsbenzol, dieses wieder giftiger als Reinbenzol.

Hautvergiftung durch Petroleumprodukte. Bei Arbeitern, die an Petroleumumpfen beschäftigt sind, entstehen Akne in allen Stadien, Knötchen, Eiterblasen, Beulen usw. Die giftige Einwirkung von Benzin und Benzol auf die Haut verursacht auch die Hauterkranzungen im Buchdruckgewerbe⁵. Diese Erscheinungen treten bei Benutzung von reinem Terpentinöl oder raffiniertem Petroleum zum Waschen und Reinigen der Platten und Typen nicht oder nur sehr selten auf, die Verwendung benzin- und benzolhaltiger Terpentinölersatzmittel dagegen bewirkt starke Rötung und Spannung der Haut, Abheben in Blasen, also Erscheinungen einer Verbrennung ersten Grades, im späteren Stadium Abschürfungen und Reißbildungen der Haut, das Bild des typischen artefiziellen Ekzerns.

Nach Hoffmann (l. c.) und Mitteilungen aus der Praxis können auch ungenügend gereinigte, Kreosot enthaltende Öle aus Braunkohlenteer hautreizend wirken und die sog. Paraffinkrätze hervorrufen. Solche Öle können auch Reizungen der Augen, der Nasenschleimhaut usw. bewirken. Bei mehreren, in derselben Asphaltkocherei beschäftigten Arbeitern trat nach kurzer Zeit akneartige Erkrankung der Haut des ganzen Körpers auf.

Hochsiedende, nicht sorgfältig gereinigte Öle bewirken, per os eingeführt, Magenschmerzen, Erbrechen usw.⁶. Das zum Brotbacken benutzte mineralöhlhaltige sog. Brotöl soll in zahlreichen Fällen gesundheitsschädlich gewirkt haben. Graefe hat dagegen helles Paraffinöl zum Schlüpfrigmachen von Salat ohne Beschwerden benutzt. Mineralöl wurde früher zum Verschneiden von Olivenöl für Konservensardinen viel benutzt; Gas- und Solaröl, durch besonderen Raffinationsprozeß wasserhell und geschmacklos gemacht, wurden früher für diesen Zweck von Rußland

¹ Rost: Ztschr. angew. Chem. **29**, 89 (1916).

² H. Wolff: Carbid u. Acetylen **1911**, 273.

³ Leybold: Journ. Gasbel. **62**, 177 (1919).

⁴ F. Kölsch: Gewerbliche Schädigungen durch Benzol.

⁵ Zellner u. Wolff: Ztschr. Hyg., Infekt.-Krankh. **75**, 69 (1913).

⁶ Nach Klostermann u. Scholta: Ztschr. Unters.- u. Genußmittel **32**, 353 (1916), haben mit Mineralöl zubereitete Bratheringe erhebliche Gesundheitsstörungen verursacht. Ähnliche Beobachtungen bei mit 50% Mineralöl (hellbraun, fast geruchlos) angemachten Bratheringen machte Keller (schwere Verdauungsstörungen ohne Fieber).

exportiert¹. Unreines Paraffinöl, zur Suspension von Medikamenten für Injektionen benutzt, verursachte sehr schmerzhaftes Krankheitserscheinungen². Für intravenöse Einspritzungen ist nur ganz reines, absolut geruchloses Paraffinöl zur Suspension zu verwenden.

B. Benzin.

(Bearbeitet von G. Meyerheim unter Mitwirkung von C. Walther.)

I. Gewinnung, Zusammensetzung, Verwendung, Anforderungen.

1. Gewinnung des Rohbenzins.

Benzine, die bei der Erdölverarbeitung gewonnenen, bis höchstens 220° C siedenden, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Kohlenwasserstoffgemische, werden in Amerika „naphtha“³ oder „gasoline“ genannt, und zwar im allgemeinen „petroleum naphtha“ das Rohbenzin, „gasoline“ das gereinigte Benzin, insbesondere das Motorenbenzin. In England sind für Benzin die Ausdrücke „gasoline“, „spirit“, auch „petrol“ üblich, in Frankreich der Ausdruck „essence“.

Benzin im engeren Sinne („Straight-run-Benzin“) wird aus dem Roh-Erdöl durch Abdestillieren der niedrigsiedenden Anteile (Toppen oder Skinmen) gewonnen. Aus den Naturgasen, welche als Begleiter des Erdöls oder für sich aus Bohrlöchern oft in ungeheuren Mengen ausströmen, erhält man das „Gasbenzin“⁴ (natural gasoline oder casinghead gasoline, Rohrkopfbenzin) durch Komprimieren und Abkühlen oder durch Absorbieren mit festen Absorptionsmitteln, wie aktive Kohle und Silicagel, oder Absorbieren durch Flüssigkeiten, insbesondere höher siedende Erdölfractionen. „Crackbenzine“ oder Spaltbenzine werden durch Zersetzung (Cracken) von Roh-Erdölen oder hochsiedenden Destillationsrückständen, vorzugsweise aber von mittleren Fractionen, den Leicht- und Gasölen, erhalten⁵. Die Spaltung erfolgt bei höheren Temperaturen entweder unter gewöhnlichem bzw. schwach erhöhtem oder etwas vermindertem Druck in der Dampfphase (Temperatur oft über 600° C, Reaktionszeit z. B. 2 sec, Verfahren von Leamon, der Gyro Process Co., der Pure Oil Co.) oder teils in flüssiger und teils in der Dampfphase, wobei die Öle im allgemeinen in Heizröhren auf Spalttemperatur erhitzt und dann unter höheren Drucken (etwa 20—50 at) längere Zeit (z. B. 30 min) bei etwa 400—500° C in einem Reaktionsgefäß gehalten werden (Dubbs-, Cross-, Tube and Tank-, Holmes-Manley-, Black-, Isom-, Jenkins-Verfahren) oder endlich in flüssiger Phase bei hohem Druck nur in Röhren (Winkler-Koch-, Carburolverfahren). Ferner kann die Spaltung durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid bei höheren Temperaturen bewirkt werden (McAfee-Verfahren). Im Jahre 1930 waren 52% aller Benzine Straight-run-Produkte, 37% Crackbenzine und 11% Gasbenzine.

In neuester Zeit werden aus Erdöl bzw. Erdölfractionen und unter Mitverarbeitung von Braunkohlenteeren durch spaltende Hydrierung⁶ bei höherer

¹ G. Spieß: Bitumen 16, 5 (1918).

² O. Müller: Dtsch. med. Wchschr. 45, 46 (1919).

³ Mit „Naphtha“ wird in Rußland das Roh-Erdöl bezeichnet.

⁴ In der Braunkohlenindustrie bezeichnet man analog mit „Gasbenzin“ die aus den Schwelgasen durch Waschen mit Paraffinöl gewinnbaren, leicht flüchtigen, aber doch wesentlich höher als Naturgasbenzin siedenden Anteile.

⁵ Neuere zusammenfassende Literatur: M. Naphtali: Leichte Kohlenwasserstofföle. Berlin 1928; E. Sedlacek: Die Crackverfahren. Berlin 1929; E. Berl: Petroleum 26, 1027, 1057 (1930); Sachanen u. Tilicheyev: vgl. S. 169, Fußn. 1.

⁶ M. Naphtali: l. c.; D. G. Skinner: Fuel 10, 109 (1931). P. J. Byrne jr., E. J. Gohr u. R. T. Haslam: Nat. Petr. News 24, Nr. 40, 27 (1932); G. Reid: Refiner natur. Gasoline Manufacturer 11, 449 (1932).

Temperatur und hohem Wasserstoffdruck (etwa 200 at) und in Gegenwart von Katalysatoren, insbesondere molybdänhaltigen, „Hydrierungsbenzine“ (Leuna-Benzin der I. G. Farbenindustrie) gewonnen¹. Die Verfahren zur Synthese von Benzin und Ölen durch Hydrierung von Kohlenoxyd bei niederen Drucken² werden noch nicht großtechnisch durchgeführt.

Außer aus Erdöl werden Benzine auch aus Schieferöl und Braunkohlenteeren gewonnen (S. 484 u. 547). Die Herstellung von Urteeren aus Steinkohle ist dagegen als unrationell wieder eingestellt worden und damit auch die Gewinnung von Benzin aus ihnen.

2. Raffination.

Zur Entfernung färbender oder leicht verharzender Bestandteile sowie von Schwefelverbindungen wurden die Benzine früher allgemein mit konz. Schwefelsäure und anschließend mit Alkalilösungen raffiniert, um dann redestilliert zu werden. In neuerer Zeit sind eine ganze Anzahl von anderen Raffinationsmitteln in Aufnahme gekommen, welche nicht — wie die konz. Schwefelsäure — die für die Verwendung des Benzins als Motortreibmittel wichtigen einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe angreifen. Solche Raffinationsmittel sind Bleicherden, Silicagel, Hypochlorite, Plumbite (sog. Doktor-Lösung), Chlorzink³ und verdünnte Schwefelsäure. Die Behandlung der Benzine mit diesen Mitteln erfolgt teilweise nicht mehr in flüssiger, sondern in der Dampfphase.

Auch durch eine raffinierende Hydrierung, d. h. durch eine Behandlung bei höheren Temperaturen und Drucken mit Wasserstoff in Gegenwart von schwefelunempfindlichen Katalysatoren bei so kurzer Reaktionszeit, daß keine wesentliche Spaltung eintritt, kann eine Entschwefelung der Benzine und gegebenenfalls auch eine Umwandlung gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe in ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe erreicht werden⁴.

3. Zusammensetzung der Benzine.

Das Gasbenzin besteht fast ausschließlich aus niedrigsiedenden gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen; es enthält gewöhnlich nur geringe Mengen Propan, in der Hauptsache die nächst höheren Homologen desselben.

Die Straight-run-Benzine enthalten im allgemeinen gesättigte Kohlenwasserstoffe, und zwar je nach der Herkunft der Rohöle hauptsächlich Paraffin- oder Naphthenkohlenwasserstoffe mit 6–12 C-Atomen neben meistens kleinen, bei manchen Benzin (z. B. aus Runänien und besonders Borneo) aber auch erheblicheren Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylole.

Die Zusammensetzung der Crackbenzine und auch der Hydrierungsbenzine ist abhängig von dem Druck, der Temperatur und dem Katalysator, die bei ihrer Herstellung angewandt wurden. So bewirkt beim Spalten in gemischter Phase eine Erhöhung des Drucks eine Zunahme der gesättigten Kohlenwasserstoffe und allgemein beim Spalten und Hydrieren eine Erhöhung der Temperatur

¹ In neuester Zeit sind auch die Arbeiten von der I. G. Farbenindustrie wieder aufgenommen worden, um durch Hydrierung von Kohlen direkt zu Benzin zu gelangen.

² F. Fischer u. H. Tropsch: Brennstoff-Chem. 11, 489 (1930).

³ A. Lachman: Refiner natur. Gasoline Manufacturer 10, Nr. 11, 72 (1931). Gini-Verfahren, Erdöl u. Teer 8, 23 (1932).

⁴ C. Walther: ebenda 7, 352 (1931).

eine Zunahme der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe, so daß die durch Dampfphasenspaltung erhaltenen Benzine reich an ungesättigten Kohlenwasserstoffen sind. Bei Verlängerung der Reaktionszeit, zumal bei hohen Temperaturen, wird eine größere Menge niedrigsiedender und auch gasförmiger Produkte erhalten.

Der Schwefelgehalt der rohen Straight-run-Benzine schwankt je nach der Herkunft der Rohöle. Die rohen Crackbenzine weisen oft einen weit höheren Schwefelgehalt auf, was auf den meist hohen Schwefelgehalt der zur Spaltung benutzten höhersiedenden Öle zurückzuführen ist. Durch die Raffination wird der Schwefelgehalt der Benzine bis auf einen für ihre Verwendung zuträglichen Betrag herabgesetzt.

Der namentlich in Crackbenzinen infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe eintretenden Gelbfärbung der Benzine und Abscheidung von harzartigen Stoffen (gum) sucht man durch die Zugabe geringer Mengen (z. B. 0,05 %) von Antioxydationsmitteln wie Anthracen, Phenanthren, Naphthalin, Phenol, Kresol, Guajacol, aromatischen Amino- und Nitroverbindungen, Harnstoff, Phenylhydrazin, Brucin, Nicotin u. a.¹ zu begegnen.

Zur Verdeckung der gelblichen Farbe der Crackbenzine, auch zur Kennzeichnung einiger Benzinmarken, werden von vielen Firmen in Amerika geringe Mengen Farbstoffe zugesetzt². In Deutschland wird die künstliche Färbung nur benutzt, um bestimmte Benzinmischungen mit anderen Stoffen zu kennzeichnen. So ist z. B. das Benzin-Benzolgemisch „Aral“ des Benzolverbandes (B.V.) blau gefärbt, das gleiche Gemisch „Esso“ der Deutsch-Amerikanischen-Petroleumgesellschaft (D.A.P.G.) rosa, das Benzin-Alkoholgemisch „Monopolin“ der Reichskraftsprit-Gesellschaft (R.K.S.) grün, während in Amerika das Tetraäthylblei enthaltende „Ethylgasoline“ rot gefärbt sein muß.

4. Verwendung. Einteilung der Benzinfabrikate.

Deutsche und englische Raffinerien stellen aus der Benzinfraktion des Erdöls folgende Produkte her³:

Petroläther, D.A.B. 6., $d_{20} = 0,645-0,655$, zwischen 40 und 60° siedend. Gasolin, zwischen 30 und 70 bzw. 80° siedend.

Petroleumbenzin, D.A.B. 6. (Wundbenzin), $d_{20} = 0,661-0,681$, zu mindestens 80 % zwischen 50 und 75° siedend.

Wetterlampenbenzin, zwischen 60 und 140° siedend.

Extraktionsbenzin, 60—100° zur Herstellung von Gummilösungen, Ölsaatenextraktion, 80—100° zur Knochen- und Rohwolleextraktion, 90—130° und 100—125° zur Herstellung von Kautschuklösungen, 100—140° wie vorher und zu Reinigungszwecken.

Waschbenzin, meist zwischen 100 und 150° siedend.

Motorenbenzin (Fahrbenzin für Automobil-, Flugzeug- und Luftschiffmotoren), $d_{20} < 0,780$, nach der deutschen Betriebsstoffkonvention unterschieden als

Leichtbenzin, bis 100° > 60 %, bis 170° > 90 % Destillat,

Mittelbenzin, bis 100° < 60 %, aber > 10 % Destillat,

Schwerbenzin, bis 100° < 10 % Destillat.

Testbenzin, meist zwischen 130 und 200°, höchstens bis 215° siedend, Abel-Test (s. S. 58) über + 21°, zur Verwendung als Lösungsmittel in der Lack- und Farbenfabrikation, sowie zur Wachstuch- und Kunstlederherstellung.

¹ Egloff, Faragher u. Morrell: Oil Gas Journ. 28, Nr. 29, 116, 257 (1929); C. Walther: Erdöl u. Teer 7, 400 (1931).

² Egloff u. Morrell: Oil Gas Journ. 29, Nr. 42, 133 (1931).

³ Privatmitt. von Dr. W. Manasse.

Für den Siedeverlauf von Automobilbenzin (Grenzen gewöhnlich 50—200°, Siedebeginn zwischen 30 und 70°), Fliegerbenzin sowie für Benzin anderer Verwendungszwecke bestehen genaue Vorschriften der Verbraucher in den verschiedenen Ländern (s. Tabelle 41f., S. 184). Als safety fuel bezeichnet man in Amerika ein als Fliegerkraftstoff verwendetes, durch katalytische Hochdruckhydrierung hergestelltes Schwerbenzin, das in der Hauptsache hydroaromatische Kohlenwasserstoffe enthält (Siedegrenzen 140—190°, Flammpunkt 42°) und klopfester ist als die normalen deutschen Kraftstoffe; man benutzt es mit einer dosierenden Einspritzpumpe statt eines Vergasers¹.

5. Allgemeine Anforderungen an Kraftstoffe für Explosionsmotoren.

Die Verbrennung im Automotormotor bildet heute die weitaus wichtigste Verwendung des Benzins. Es sollen deshalb hier diejenigen Eigenschaften behandelt werden, von welchen die größere oder geringere Eignung eines Benzins als Motortreibstoff abhängig ist. Da ferner Automobilbenzin vielfach in Mischung mit anderen Kraftstoffen (Benzol, Alkohol u. dgl., gelegentlich auch Aceton, Äther, Petroleum, Teeröl) benutzt wird, sind auch diese Stoffe mit zu berücksichtigen.

a) Heizwert. Die treibende Energie wird von der Verbrennung des Kraftstoffes geliefert. Daher ist für die von der Maschine geleistete Arbeit zunächst der Energiegehalt, d. h. der (untere) Heizwert (s. S. 79) des Treibstoffes maßgebend. Dieser Wert (Benzin 10200—10600 cal/g, Crackbenzin 10210, Petroleum etwa 10550, Benzol 9630) ist noch um die Verdampfungswärme des flüssigen Brennstoffes bei konstantem Volumen zu erhöhen, da die Heizwertbestimmung mit dem flüssigen Brennstoff ausgeführt wird, während dieser vor seiner Verbrennung im Motor schon vergast ist². Diese Verdampfungswärmen betragen bei Benzin und Benzol 60—90, bei Spiritus dagegen 190 cal/g (vgl. S. 192, Tabelle 51).

Durch den Heizwert des Kraftstoffes selbst wird aber nur die in ihm enthaltene Energiemenge bzw. die hieraus (bei idealer Ausnutzung) zu gewinnende Gesamtarbeit bestimmt, nicht aber die Leistung des Motors, d. h. die in der Zeiteinheit geleistete Arbeit. Diese hängt vielmehr vom „Gemisch-Heizwert“ ab, d. h. dem Heizwert des Kraftstoff-Luftgemisches (pro Liter) in der Zusammensetzung, bei welcher vollständige Verbrennung erzielt wird; denn diese Mischung bildet das eigentliche Treibmittel, von welchem der Motor ein seinem Zylinderinhalt (genauer dem Hubvolumen) entsprechendes Volumen (bei 65—130°, d. h. der Temperatur am Ende des Saughubes) ansaugt³. Diese Gemisch-Heizwerte (bezogen auf Gas von 0° und 760 mm) zeigen nun bei verschiedenen Kraftstoffen sehr viel kleinere Unterschiede als die Heizwerte der reinen Kraftstoffe selbst; z. B. hat Straight-run-Benzin 406—410 mkg/l (0,95—0,96 kcal/l), Crackbenzin 418, Petroleum 414, Benzol 401,5, Alkohol (98,5%) 400, dgl. 95% 395,8 mkg/l (0,93 kcal/l). Dieser weitgehende Ausgleich kommt daher, daß z. B. der an sich energieärmere Alkohol weniger Luft zur Verbrennung braucht, als das energiereichere Benzin; das theoretisch richtig zusammengesetzte Gasgemisch enthält also bei Alkohol mehr Brennstoff als bei Benzin. Der Verbrauch an Alkohol ist natürlich entsprechend größer als der Benzinverbrauch.

Da somit durch die Verschiedenheit des Luftbedarfs alle Kraftstoffe praktisch fast gleiche Gemisch-Heizwerte ergeben, ist für die Motorleistung der Heizwert des Kraftstoffes ohne Belang.

¹ Wa. Ostwald: Automobiltechn. Ztschr. **35**, 557 (1932).

² Ricardo: Schnellaufende Verbrennungsmaschinen, S. 19. Berlin: Julius Springer 1926.

³ Ricardo: l. c.

Der Heizwert stellt noch aus folgenden Gründen nur einen Näherungswert für die gewinnbare mechanische Energie dar: erstens bezieht er sich auf die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu CO_2 und H_2O , während im Motor je nach Temperatur, Sauerstoffmenge und sonstigen Umständen stets größere oder kleinere Mengen CO , H_2 und selbst unverbrannter Treibstoff in den Auspuffgasen auftreten¹; zweitens kann die bei der Verbrennung entwickelte Energie, abgesehen von den eigentlichen „Verlusten“ durch Wärmeleitung und -strahlung sowie durch Reibung, nach den Gesetzen der Thermodynamik stets nur zu einem gewissen Bruchteil (je nach dem thermischen Wirkungsgrad der Maschine etwa 15—45%)² in mechanische Arbeit umgewandelt werden.

Die Vollständigkeit der Verbrennung hängt hauptsächlich von der gegenseitigen Anpassung des Brennstoffs und der Motorkonstruktion, insbesondere der Vergaserstellung, ab. Unvollständige Verbrennung infolge zu reichlicher Betriebsstoffzufuhr (zu „fetter“ Vergaserstellung) bzw. zu geringer Luftzufuhr ist an der dunklen Farbe und dem Geruch der Auspuffgase nach unverbrauchtem Treibstoff zu erkennen. Ungenügende Brennstoffzufuhr (zu großer Luftüberschuß, „mageres“ Gemisch) hat häufiges Aussetzen der Zündung, dagegen Explosionen im Schalldämpfer und im Auspuffrohr zur Folge.

b) Siedeverhalten. Wichtig für die gleichmäßige und vollständige, rückstandsfreie Verbrennung ist ferner eine gute Vergasung des Benzins, die von seiner Siedekurve bestimmt wird. Die diesbezüglichen Anforderungen s. S. 193.

c) Kompressionsfestigkeit (Klopffestigkeit, Antiklopffmittel). Der thermische Wirkungsgrad des Motors hängt u. a. von der Kompression des zur Verbrennung gelangenden Brennstoffgas-Luftgemisches ab; z. B. läßt sich durch Erhöhung der Kompression von 1:4 auf 1:6 bei demselben Motor und der gleichen Brennstoffmenge die Arbeitsleistung um etwa 20% steigern, bzw. bei gleichbleibender Leistung eine entsprechende Betriebsstoffersparnis erzielen. Bei weiterer Erhöhung der Kompression nimmt die Leistungssteigerung allerdings immer langsamer zu, z. B. beim Übergang von 6- zu 7facher Kompression um 5,5%, von 7- zu 8facher Kompression um 4,5%. Zur besseren Ausnutzung der chemischen Energie der Treibstoffe wurde daher das Kompressionsverhältnis bei Neukonstruktionen von Motoren ständig erhöht³; zur Zeit beträgt es bei deutschen Wagen meist etwa 1:5,5 bis 1:6.

Durch die höhere Kompression werden aber bei vielen Kraftstoffen Störungen in der regelmäßigen Verbrennung hervorgerufen, nämlich die sog. „Klopferscheinungen“. Zumal bei Vollgas und bei mäßig hoher Drehzahl sind zunächst hellklingende Fremdgeräusche (Klingeln, pinking) neben den regelmäßigen Maschinengeräuschen zu vernehmen, die, wenn unter anderem nicht die Zündung zurückgenommen wird, in „Klopfen“ und „Stampfen“ (knocking) übergehen. Diese Erscheinungen, deren Wesen noch nicht völlig geklärt ist, bewirken eine bedeutende Verschlechterung der motorischen Leistung, Mehrverbrauch an Betriebsstoff und unter Umständen Zerstörung von Maschinenteilen.

Die höchste Kompression, bei der ein Treibstoff kloppfrei verbrennt, seine „Kompressionsfestigkeit“, ist, abgesehen von dem Einfluß der Eigenarten des Motors (S. 224), je nach seiner chemischen Zusammensetzung sehr verschieden, z. B. beginnt gewöhnliches Straight-run-Benzin etwa bei 5facher, Benzol sowie Spiritus erst bei etwa 10facher Kompression zu klopfen, während Methanol schon bei 6facher Verdichtung Klopferscheinungen zeigt.

¹ Quantitative Bildung von CO_2 und H_2O ist wegen der merklichen thermischen Dissoziation dieser Stoffe bei den im Zylinder während der Verbrennung herrschenden Temperaturen von 1600—2400° nicht möglich. Vgl. hierzu Terres, Engler-Höfer: 1. Aufl., Bd. 4, S. 537; Ricardo: Schnellaufende Verbrennungsmaschinen, S. 59.

² Wa. Ostwald: „Kraftstoffe“ im Automobiltechnischen Handbuch, 13. Aufl. Berlin: M. Krayn 1931.

³ Über die Wirtschaftlichkeit der Verwendung von Motoren mit höherer Kompression s. Bandte: Erdöl u. Teer 4, 416 (1928).

Über das Wesen und die Ursachen der Klopfvorgänge sowie über die Mittel zu ihrer Beseitigung bzw. Einschränkung¹ liegen zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten vor, welche zwar die Erscheinungen noch nicht vollständig erklären, aber doch schon einen gewissen Einblick gestatten.

Das Klopfen beruht zum Teil darauf, daß die Verbrennung des Kraftstoffdampfes im Zylinder bereits beginnt, bevor die durch die Zündkerze ausgelöste Verbrennungswelle den Zylinder durchheilt, es steht also in Beziehung zum Selbstentzündungspunkt (s. S. 67) des Kraftstoffes; je höher sein Selbstentzündungspunkt (unter Druck) liegt, um so geringer ist seine Neigung zum Klopfen. Ferner erklärte man² das Klopfen durch die Bildung von Peroxyden, die meist eine niedrigere Verpuffungstemperatur haben als das übrige Kraftstoffgemisch und als Initialzündler wirken. Durch oszillographische Messungen wurde festgestellt, daß bei klopfreier Verbrennung eine scharfbegrenzte Flammenfront die unmittelbar unter ihr liegenden Gemischteile zur Entflammung bringt, während beim Klopfen die Entzündung des Gemischrestes an vielen Stellen gleichzeitig erfolgt³.

Zwischen der Kompressionsfestigkeit und der chemischen Natur der Treibstoffe bestehen folgende allgemeine Beziehungen⁴:

Die Klopfestigkeit nimmt bei den gesättigten und ungesättigten Paraffinkohlenwasserstoffen mit unverzweigter Kette mit steigendem Mol.-Gew. und steigendem Siedepunkt ab (bei Hydrierungsbenzinen ist dies nicht immer der Fall). Bei den gesättigten und ungesättigten Paraffinkohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette nimmt dagegen die Klopfestigkeit mit der Anzahl der im Molekül enthaltenen Methylgruppen zu. Auch steigt sie, je zusammengeballter (zentralisierter) die Methylgruppen im Molekül angeordnet sind und das Molekül gebaut ist. Infolgedessen zeigt das Isooctan (2,2,4-Trimethyl-pentan) etwa die gleiche Klopfestigkeit wie aromatische Kohlenwasserstoffe. Diese weisen im allgemeinen eine höhere Klopfestigkeit auf als Paraffinkohlenwasserstoffe. Die Seitenketten steigern die Klopfestigkeit bei den Aromaten erheblich, und zwar übt die Methylgruppe eine stärkere Wirkung aus als die Hydroxylgruppe und diese wieder eine stärkere als die Aminogruppe. Sind Äthylgruppen oder mehrere Seitenketten im Molekül enthalten, so tritt durch sie nicht immer eine weitere Steigerung der Klopfestigkeit ein. Die Naphthenkohlenwasserstoffe endlich sind nicht so klopfest wie die Aromaten, aber im allgemeinen klopfester als die Paraffinkohlenwasserstoffe. Auch ist der Einfluß der Seitenketten bei ihnen nicht so stark wie bei den Aromaten. Infolge seines teilweise ungesättigten Charakters ist Crackbenzin klopfester als Straight-run-Benzin, auch Naturgasbenzin ist klopfester als Straight-run-Benzin aus demselben Bohrloch. Durch Hydrierung hochsiedender Erdölfraktionen oder von Rohöl erhält man klopfeste Benzine, die direkt oder zur Aufbesserung weniger klopfester Straight-run-Benzine Verwendung finden.

Die Kompressionsfestigkeit leicht klopfender Treibstoffe läßt sich durch Zumischung klopfester Brennstoffe erhöhen. Am gebräuchlichsten ist es, klopfende Benzine, je nach dem Grade ihrer eigenen Kompressionsfestigkeit

¹ Ricardo: Schnellaufende Verbrennungsmaschinen. Berlin 1926; Whatmough: The Automobil Engineer 1927; Wa. Ostwald: Automobiltechnisches Handbuch, 13. Aufl., S. 178f. Berlin: M. Krayn 1931; Withrow u. Boyd: Ind. engin. Chem. **23**, 539 (1931); Lorenzen: Ztschr. angew. Chem. **44**, 130 (1931); Berl u. Winnacker: Ztschr. physikal. Chem. (A) **139**, 453 (1928); (A) **145**, 161 (1929); (A) **148**, 36, 261 (1930).

² J. Tausz u. F. Schulte: Über Zündpunkt und Verbrennungsvorgänge im Dieselmotor, S. 27. Halle 1924.

³ K. Schnauffer: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **75**, 455 (1931); M. Aubert u. E. Duchêne: Compt. rend. Acad. Sciences **192**, 1633 (1931).

⁴ Edgar, Pope u. Dykstra: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1875, 2203, 2213 (1929); Boyd: Oil Gas Journ. **29**, Nr. 42, 147 (1931); Lovell, Campbell u. Boyd: Ind. engin. Chem. **23**, 555 (1931); A. W. Schmidt: Petroleum **27**, 453 (1931); Haslam u. Bauer: Oil Gas Journ. **29**, Nr. 37, 34, 165 (1931); Refiner natur. Gasoline Manufacturer **10**, Nr. 2, 110 (1931).

und der erstrebten Verbesserung, mit 30—60 % Motorenbenzol¹ (Mischung von Benzol und Toluol nebst wenig Xylol) zu versetzen. Reinbenzol ist als Treibstoff nicht geeignet, da es, abgesehen von seinem höheren Preis, zu hohen Erstarrungspunkt aufweist, während 90er Handelsbenzol ebenso wie Reinbenzol zur Rußbildung neigt und erst der Typ BV-Motorenbenzol wegen des höheren Wasserstoffgehaltes im Motor einwandfrei verbrennt. Auch die aromatenreichen Edeleanu-Extrakte aus höhersiedenden Erdölfractionen, besonders aus persischem Leuchtöl, werden als klopffeste Zusätze zu Straight-run-Benzinen benutzt.

Eine Erhöhung der Kompressionsfestigkeit erzielt man auch durch Erhöhung der Flüchtigkeit, was in Amerika durch Zusatz von Gasbenzin (Siedeende 100—120°) erfolgt². Hierdurch erzielt man leichtes Starten auch bei niedrigen Außentemperaturen. Durch Zugabe von Gasbenzin kann man bei richtiger Mischung mit dem Siedeende bis 220° heraufgehen. Ein Leistungsabfall tritt nach amerikanischen Untersuchungen bei Gasbenzinzusatz bis zu 50 % nicht ein, jedoch ist ein zu großer Gehalt an Gasbenzin zu vermeiden, da er durch Dampfblasenbildung (vapor lock) in der Ansaugleitung oder im Vergaser zu Störungen der Gemischbildung führen kann.

Auch Alkohol ist wegen seiner doppelt so hohen Antiklopffwirkung wie Benzol als Zusatz zu Benzin gut verwendbar; nur muß er möglichst wasserfrei (absolut) sein, da sonst bei tiefen Temperaturen (besonders in höheren Luftschichten im Tank der Flugzeuge) Entmischung der Kraftstoffe eintreten kann.

Der Kraftstoff Monopolin besteht derzeit aus einer Mischung von 80 Gew.-% Benzin und 20 Gew.-% Alkohol.

In Deutschland sind die Kraftstoff-Firmen durch reichsgesetzliche Verordnung verpflichtet, seit 1. 10. 1932 10 % ihres Treibstoffumsatzes an absolutem Alkohol der Reichsmonopolverwaltung abzunehmen. Dieser wird aber gewöhnlich nicht reinen Benzin, sondern nur Benzin-Benzolgemischen zugesetzt, und zwar zur Zeit in folgenden handelsüblichen Mischungen (sog. Dreiergemische)³:

15 Gew.-% Alkohol	15 Gew.-% Alkohol	10 Gew.-% Alkohol
35 „ Benzol	40 „ Benzol	40 „ Benzol
50 „ Benzin	45 „ Benzin	50 „ Benzin

Dreiergemische haben sich als besonders kompressionsfeste Flugzeugkraftstoffe bewährt; der Alkoholzusatz verhindert Kondensatbildung und verbessert die Kältebeständigkeit⁴.

Die deutschen Markenkraftstoffe vertragen in den gewöhnlichen Motoren eine Kompression von 1 : 5,5 bis 1 : 6, ohne zu klopfen, und sind damit dem S. 181 erwähnten in Deutschland üblichen Kompressionsverhältnis angepaßt. Der durchschnittlich etwas geringeren Kompressionsfestigkeit der ausländischen Kraftstoffe kommt die deutsche Automobilindustrie dadurch entgegen, daß sie die Motoren für Personenwagen neuerdings mit einem besonders geformten Verbrennungsraum versieht, in welchem auch weniger klopffeste Kraftstoffe bei Kompressionen bis 1 : 6 klopffrei verbrennen.

¹ Typvorschriften des Benzolverbandes s. S. 574.

² G. G. Brown: Amer. Petrol. Inst. 8, Nr. 6, 160 (1927).

³ Dietrich: Automobiltechn. Ztschr. 34, 691 (1931).

⁴ Ch. Baron: Ann. Office nat. Combustibles liquides 6, 155 (1931).

Antiklopfmittel. Da der Zusatz von Benzol oder Alkohol zum Benzin zur Verhütung des Klopfens ziemlich beträchtlich sein muß und diese Kraftstoffe dabei teurer und — auf gleiche Gewichtsmengen bezogen — energieärmer sind als Benzin, so hat man nach anderen Antiklopfmitteln gesucht, welche dieselbe Wirkung bei Anwendung kleinerer Prozentsätze ergeben. Geringe Mengen Jod verbessern die Verbrennungseigenschaften der Betriebsstoffe wesentlich, ebenso wirken Anilin, Toluidin, Dimethylanilin, Xylidin und einige Verbindungen des Selen, Tellurs und Bleies¹.

Das wirksamste Antiklopfmittel ist das in Amerika aufgefundene Tetraäthylblei ($C_2H_5)_4Pb$, das in Benzinlösung als „Ethyl-Gasoline“ 1923 auftauchte, aber seiner Giftigkeit wegen bald wieder verboten wurde, trotzdem es bereits in einer Verdünnung von 1 : 1300 das Klopfen des Benzins vollständig verhindert. Da mit einiger Vorsicht die Gefahren² des Tetraäthylbleis zu vermeiden sind, ist seit 1926 das Verbot in USA. wieder aufgehoben. Das Ethyl-Gasoline wird zur Unterscheidung von anderen Produkten rot gefärbt (s. auch S. 179) und mit dem hautreizenden Äthylenbromid versetzt, um seine Verwendung als Wasch- und Reinigungsmittel zu verhüten. Das zur Herstellung des Ethyl-Gasolines verwendete „Ethyl-fluid“ hat die Zusammensetzung³: Tetraäthylblei 54,54%, Äthylenbromid 36,36%, Schutzstoffe 9,09%, Farbstoff 0,01%. In Deutschland diente zeitweilig als Antiklopfmittel das fast ungiftige Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$, das aber jetzt nicht mehr im Handel ist.

Nachweis von Antiklopfmitteln s. S. 215, Bestimmung der Klopfestigkeit S. 222.

d) Praktische Bedeutung von spez. Gew., Stockpunkt, Schwefelgehalt und Rückstandsbildung s. unter Prüfungen, Abschnitt II.

6. Lieferbedingungen für Benzine.

Bei Flugmotoren-Kraftstoffen unterscheidet der deutsche Luftfahrzeug-ausschuß⁴ für die verschiedenen Motortypen 4 Kraftstoffgrade: *a*, etwa entsprechend rumänischem Leichtbenzin; *b*, dgl. + 20 Vol.-% Motorenbenzol; *c*, dgl. + 40 Vol.-% Motorenbenzol; *d* (für Sonderzwecke), dgl. + 60 Vol.-% Motorenbenzol.

Tabelle 41. Deutsche Anforderungen an Flugmotoren-Kraftstoffe.

Grad	Octan- zahl	Siedeanalyse nach S. 194				Dampf- druck nach Reid	Triebungs- punkt	Gum-Test nach S. 220, b	S %	Korrosions- prüfung
		mind. Vol.-% bis			Siede- schluß					
		80°	100°	150°						
<i>a</i>	65	5	50	90	nicht über 190°	unter 0,5 at bei 38°	unter —30°	nicht über 10mg Rück- stand	unter 0,3	mit Al genie- tetes Cu, im Kraftstoff 3 h auf 50° er- hitzt: keine Verfärbung.
<i>b</i>	73									
<i>c</i>	80									
<i>d</i>	87									

¹ Wa. Ostwald: Auto-Technik 15, Nr. 4, 5; Nr. 7, 7 (1926); Moureu, Dufraisse u. Chaux: Chim. et Ind. 17, 531 (1927); Heinze: Petroleum 23, 693 (1927); E. Endo: Journ. Fuel Soc. Japan 11, 53 (1932); C. 1932, II, 955.

² Surgeon, Generals Committee: Ind. engin. Chem. 18, 193 (1926); United States Public Health Service: Oil Gas Journ. 24, Nr. 43, 112 (1926); L. Schwarz: Ztschr. angew. Chem. 39, 504 (1926); Midgley: Ind. engin. Chem. 17, 827 (1925); Kiemstedt: Auto-Technik 17, Nr. 9, 9 (1928); Francis, Dixon u. Heppl: Final Report of the Departmental Committee on Ethyl-Gasoline. Ministry of Health, Great Britain, 1930.

³ Auto-Technik 17, Nr 11, 6 (1928).

⁴ Im September 1932 angenommene Fassung.

Tabelle 42. Russische Normen für Benzin.
Aufgestellt von dem Naphtha-Syndikat der USSR. in Moskau 1932.

Bezeichnung des Benzins	d_{15}° höchstens	Siedeanalyse nach Engler-Ubbelohde											
		Siedebeginn °C	mindestens Vol.-% Destillat bis °C										
			75	95	100	120	130	160	170	175	180	190	200
Grosneft (Grosny)													
Avio-Fliegerbenzin . . .	0,712	40—60	10	50	63	95	98	—	—	—	—	—	—
Leichtbenzin . . .	0,730	höchst. 50	—	—	40	—	—	90	—	96	—	—	—
Schwerbenzin . . .	0,750	„ 60	—	—	20	—	—	75	—	—	—	—	96
Asneft (Baku)													
Straight-run-Benzin	0,755	„ 80	—	—	25	—	—	—	95	—	97	—	—
Dgl.	0,755	„ 80	—	—	20	—	—	—	—	—	95	—	97
Ligroin (Testbenzin)	0,790	„ 130	—	—	—	—	—	—	—	—	—	98	—
Crackbenzin . . .	0,750	30—45	—	—	25	—	—	72	—	—	—	92½	—

Tabelle 43. Lieferbedingungen für polnische Benzine.
Normen der Mineralölsektion der polnischen Normalisierungskommission 19271.

Bezeichnung	Spez. Gew.²	Siedebeginn °C	Bis 120° mindestens	Siedende: mindestens 96 % bis °C
Erdgasgasolin	0,660/710			165
Fliegerbenzin I		nicht unter 50	60	165
„ II		nicht unter 50	50	175
Automobilbenzin		unter 55	40	210
Motorenbenzin für landwirtschaftliche Zwecke . . .		unter 70	20	225
Extraktionsbenzin	0,731/740	zwischen 80 und 140° sollen mindestens 96 % überdestillieren		
Lackbenzin I	0,771/780	zwischen 130 und 200° sollen mindestens 96 % überdestillieren		
„ II	0,781/790	zwischen 130 und 200° sollen mindestens 96 % überdestillieren		

Tabelle 44. Lieferbedingungen für rumänische Benzine³.

Bezeichnung	Spez. Gew.²	Siedebeginn °C	Destillat		Siedende °C
			%	bis °C	
Fliegerbenzin	0,680/700	—	85	120	130
Leichtes Exportbenzin . .	0,725/730	—	60	100	150
Schweres Exportbenzin . .	0,760/770	—	95	170	185
Mittelbenzin	0,751/753	—	20	100	—
Automobilbenzin	0,735/740	höchstens 70	35	100	150 (95%)
Motorenbenzin	0,775/780	—	70	150	180 (95%)
Extraktionsbenzin	0,720/730	—	95	zwischen 80 u. 100	120

H. Burstin: Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie, S. 167.
Berlin 1930.

² Ohne Temperaturangabe; vermutlich bei 15°.

³ Nach Petroleum-Vademecum, 9. Aufl., Teil 1, S. 92. 1932.

Tabelle 47. Italienische Normen für Benzin¹.

Bezeichnung	Farbe	Siedeanalyse				Reaktion	Verdampfungsprobe auf Filterpapier	Wasser (Feuchtigkeit) und Verunreinigungen	
		Siedebeginn	% Destillat bis		Siedende				Rückstand
			°C	100°					
Benzin für Flugmotoren und Extraktionszwecke	farblos, nicht opalisierend, nicht fluoreszierend	50 bis 60	mind. 60	mind. 85	—	höchst. 2 g über 150°	neutral	ohne Rückstand	abwesend
Autobenzin	farblos, durchsichtig, nicht fluoreszierend oder opalisierend	nicht über 70	20	—	—	höchst. 3 g über 200°	neutral	ohne Rückstand	abwesend
Schwerbenzin für Lack- und sonstige Industrie	A —	90	—	—	150°	—	—	—	—
	B —	110	—	—	230°	—	—	—	—

II. Prüfungen.

1. Äußere Erscheinungen.

Benzin muß in erster Linie klar, d. h. frei von schwebenden Schmutz- und Wasserteilchen sein. Durch das unvermeidliche „Atmen“ der Stoffe bei Temperaturänderungen ist ein minimaler Gehalt an gelöstem Wasser immer vorhanden, und zwar pflegt Benzol mehr Wasser zu enthalten als Benzin, auch steigt die Löslichkeit des Wassers mit der Temperatur bei Benzol stärker als bei Benzin. Aus diesem Grunde tritt beim Mischen von klarem, mit Wasser gesättigtem Benzin und Benzol häufig Trübung durch ausgeschiedene Wasserteilchen ein.

Gelegentlich finden sich in Benzinproben braunrote pulverige oder blättrige Niederschläge, welche aus ungenügend gereinigten eisernen Tanks oder Kesselwagen herrühren; sie bestehen meist aus Eisenhydroxyd mit Einschluß verbrennlicher (Kraftstoff-) Teilchen, zuweilen auch aus kohlensaurem Zink oder Blei aus mangelhaft verzinkten Eisenfässern oder verbleiten Autotanks. Auf den Kraftstoff-Filtern finden sich manchmal auch Abscheidungen von schwarzem, durch Einwirkung von aktivem Schwefel oder korrodierenden Schwefelverbindungen (S. 216) auf Kupfer- und Messingteile der Kraftstoffleitungen und des Vergasers entstandenem Kupfersulfür.

Die Farbe der gereinigten Benzine ist gewöhnlich wasserhell. Crackbenzine nehmen gelegentlich, wenn sie länger dem Licht ausgesetzt sind, einen schwach gelblichen Ton an. Bei Straight-run-Benzinen ist die Lichtempfindlichkeit minimal, während Crack- und Schwebbenzine nach längerer Belichtung harzig-flüssige, Äthylgasolin feste Abscheidungen geben. Über künstliche Färbung von Kraftstoffen s. S. 179. Die Farbe wird in 10 cm dicker Schicht geprüft.

Die an sich nicht bedeutenden Unterschiede im Geruch zwischen Straight-run- und Crackbenzinen geben dem geübten Analytiker doch gewisse Fingerzeige. Benzolhaltige Treibstoffe zeigen charakteristischen Gemischgeruch. Auch Zusatz von Benzolvorlauf ist an dessen starkem, unangenehmem Geruch zu erkennen, ebenso sind Braunkohlenkraftstoffe verhältnismäßig leicht durch ihren charakteristischen Geruch von anderen Benzinen zu unterscheiden.

¹ Aufgestellt von der Techn. Mineralöl-Kommission, 2. Aufl. Mailand 1928.

2. Spezifisches Gewicht.

Das spez. Gew. war früher, als fast ausschließlich Benzin als Motorbetriebsstoff für Automobile diente, ein wichtiges Vergleichskriterium, da das Benzin mit dem niedrigeren spez. Gew. auch als das leichter flüchtige und daher wertvollere galt; dies trifft jedoch nur für Benzine gleicher Herkunft zu, nicht aber, wenn man z. B. die fast rein paraffinischen pennsylvanischen Benzine mit den bei gleichen Siedegrenzen spezifisch schwereren, Aromaten enthaltenden rumänischen und indischen Benzin in Parallele setzt. Ebenso gestattet natürlich bei Crackbenzinen und Benzin-Benzolmischungen das spez. Gew. keinen Schluß auf die Siedegrenzen. War früher bei Benzin ein möglichst niedriges spez. Gew. geschätzt, so gilt jetzt bei gleichen Siedegrenzen das spezifisch schwerere Benzin als wertvoller, da es infolge des Gehaltes an aromatischen Kohlenwasserstoffen kompressionsfester und ausgiebiger ist. Im wesentlichen dient das spez. Gew. bei Benzin heute nicht mehr als Qualitäts-, sondern nur als Identitätsmerkmal.

Bestimmung s. S. 3. Für Betriebszwecke genügt meist das Spindeln.

Während bei allen Dichtebestimmungen 20° C Normaltemperatur ist, wird im Kraftstoffhandel häufig noch 15° als Bezugstemperatur benutzt. Die heute im Handel befindlichen Automobilbenzine haben d_{15} von etwa 0,720—0,760, während Motorenbenzol etwa 0,870—0,880 hat.

Zur Umrechnung auf Normaltemperatur benutzt man folgende Umrechnungsfaktoren ¹:

Tabelle 48. Temperaturkoeffizienten verschiedener Benzine.

Spez. Gew.	Temperaturkoeffizient (Δd je °C)			
	russisch	pennsylvanisch	polnisch	rumänisch
0,680—0,700	0,00084	0,00091	—	—
0,700—0,720	0,00082	0,00086	—	0,00089
0,720—0,740	0,00081	0,00082	—	—
0,740—0,760	0,00080	0,00077	0,00080	0,00086
0,760—0,780	0,00079	0,00072	0,00078	—

In Amerika benutzt man als Temperaturkoeffizienten für Benzin 0,0004 pro Grad Fahrenheit. Allgemein ist die Wärmeausdehnung von Crackbenzinen und von Benzin-Benzolmischungen größer als diejenige von Straight-run-Benzinen ².

Im internationalen Benzinhandel wird gewöhnlich nicht mit dem spez. Gew., sondern mit den vom American Petroleum Institute empfohlenen API-Graden ³ gerechnet. So hat man beispielsweise folgende Beziehungen (Umrechnungsformel s. S. 2):

¹ Nach Holde: Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6. Aufl., S. 125, und Kißling (Burstin: Untersuchungsmethoden, 1930, S. 23, 154).

² C. S. Cragoe u. E. E. Hill: Bur. Standards Journ. Res. 7, 1133 (1931).

³ Amer. Bureau of Standards, Circular 57.

Tabelle 49. Umrechnung von API-Graden auf spezifische Gewichte (g/l)¹.

API-Grade	Spez. Gew.	API-Grade	Spez. Gew.
50	778,0	61	733,6
51	773,7	62	729,8
52	769,5	63	726,0
53	765,3	64	722,3
54	761,2	65	718,6
55	757,2	66	715,0
56	753,2	67	711,3
57	749,2	68	707,8
58	745,2	69	704,3
59	741,3	70	700,8
60	737,4		

Die früher benutzten, mit dem Modulus 140 statt 141,5 berechneten Baumé-Grade werden wie folgt in API-Grade umgerechnet:

$$\text{API-Grade} = 1,010714 \text{ alte Baumé-Grade} - 0,10714.$$

3. Viscosität.

Die Viscosität, die als Gebrauchseigenschaft bei Benzin keine Rolle spielt, wird in USA. gelegentlich zur Identifizierung benutzt, da reine Straight-run-Benzine andere Viscositäten zeigen als Crackbenzine oder Benzin-Benzolmischungen. Zur Bestimmung dient in

USA. das Saybolt-Thermoviscosimeter (s. S. 229); die S. 15f. beschriebenen Capillarviscosimeter sind bei Verwendung genügend enger Capillaren ebenfalls brauchbar.

4. Brechungsexponent.

Bestimmung s. S. 88, Bezugstemperatur + 20° C.

Die Brechungsindices der verschiedenen Benzinsorten liegen zwischen 1,37 und 1,45, also wesentlich niedriger als beim Benzol oder anderen Aromaten; dabei liegen die Refraktionen der Naphthenkohlenwasserstoffe zwischen denen der aromatischen und der gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Die Brechungsexponenten steigen mit den Siedegrenzen der Benzinfraktionen. Bei 20° zeigen z. B. Dapolin n_D 1,419, Stellin 1,422, Bakubenzin 1,413, Grosny-Benzin I 1,403, Grosny-Benzin II 1,410, BV-Motorenbenzol 1,494. Zum Vergleich seien noch angeführt: Methylalkohol 1,329, Äthylalkohol 1,362, Äther 1,354, Pentan 1,358, Hexan 1,375, Octan 1,397, Aceton 1,359, Braunkohlenkraftstoff 1,46, Reinbenzol 1,501, Toluol 1,496, Xylol 1,496—1,505, Anilin 1,586, Schwefelkohlenstoff 1,628.

Bei Mischungen liegt der Brechungsexponent gewöhnlich etwas unter den aus der Mischungsregel errechneten Zahlen, so daß nur kleine Fehler in Frage kommen, wenn man das Mischungsverhältnis zweier Komponenten von bekannten Brechungskoeffizienten aus der Refraktion der Mischung berechnet.

5. Stockpunkt.

Der Stockpunkt der meisten Betriebsstoffe, mit Ausnahme des Benzols, liegt so tief, daß Schwierigkeiten in der motorischen Verwendung infolge zu hohen Stockpunktes nur selten vorkommen. Nur falls Benzol nicht die für BV-Motorenbenzol vorgeschriebenen Mengen höherer Homologen enthält, kann es unter Umständen Betriebsschwierigkeiten durch Stocken veranlassen. So verlangt die Reichsbahn für den Betrieb von Gleisstopfmaschinen

Benzol, das bei -10° noch keine Krystallausscheidungen ergibt. Auch bei den tiefen Temperaturen höherer Luftschichten können benzolhaltige Fliegerbenzine durch Verstopfung der Vergaserdüse Anstände verursachen.

Die Bestimmung des Stockpunktes ist im zuvor entwässerten Betriebsstoff auszuführen, falls man unterscheiden will, ob die Krystallausscheidungen in einem Kraftstoff, der durch das „Atmen“ mit gelöstem Wasser gesättigt ist, durch Eisbildung oder durch Abscheidung festen Benzols verursacht sind.

Zur Bestimmung des Stockpunktes dient das S. 49 beschriebene Reagensglasverfahren unter Verwendung von Alkohol und fester Kohlensäure als Kühlmittel. Bei Flugzeugmotoren sind Temperaturen bis -40° in Betracht zu ziehen, wobei Mischungen von Benzin, Benzol und viel Toluol sich bewährt haben.

Zu beobachten sind bei der Abkühlung zunächst Trübungen durch Abscheidung von Wasser infolge geringerer Löslichkeit bei tieferen Temperaturen. Bei noch stärkerer Abkühlung erfolgt dann Festwerden, bei Benzin meist erst bei sehr tiefen Temperaturen.

Bei alkoholhaltigen Kraftstoffen tritt bei bestimmten Temperaturen, die vom Alkoholgehalt und vom Wassergehalt des Alkohols abhängig sind, Entmischung in zwei Phasen ein, von denen die untere mehr Alkohol und Wasser, die obere mehr Benzin enthält. Seitdem man jedoch zum Mischen mit Benzin sehr hochprozentigen Alkohol verwendet, ist diese Gefahr nicht mehr so bedeutsam.

Die Eisflockenbildung erfolgt bei Abscheidung eines Bestandteiles eines Kraftstoffgemisches in Form von Krystallen, wie dies oben für Benzol angeführt ist.

6. Verdampfungsprobe.

Wasch- und Extraktionsbenzine dürfen beim Verdunsten im Uhrglase auf schwach erhitztem Wasserbad keinen Rückstand hinterlassen; auf Papier sollen die Proben ohne Hinterlassung eines Ölfleckes verdunsten. Diese Untersuchung gibt bei Motorenbenzin einen Anhalt für das Vorhandensein eines schwerer siedenden „Petroleumschwanzes“, von Naphthalin in Benzolen oder von Obenschmiermitteln (s. S. 214). Die früher gelegentlich aufgestellten „Verdunstungskurven“ von Benzin, zu deren Aufnahme man 10 ccm Kraftstoff auf ein gewogenes Uhrglas pipettierte und durch Wägen nach je 10 min oder $\frac{1}{2}$ h die verdunsteten Mengen ermittelte¹, gestatteten keine Rückschlüsse auf die wirkliche Verdampfbarkeit des Kraftstoffes im Vergaser des Motors. Über die jetzt üblichen Ausführungsformen der Verdampfungsprobe s. Gumtest, S. 219.

Eine die Verdunstungskurve bei 45° und 80 mm Quecksilbersäule aufzeichnende Verdunstungswaage hat Wawrziniok konstruiert².

Tabelle 50. Verdunstungszeiten in Minuten von 95% Kraftstoff bei 45° und 80 mm Hg-Druck (nach Wawrziniok).

Normalbenzin . . .	187	Absoluter Alkohol	720	Leuna-Benzin . . .	2470
Reinbenzol . . .	327	Dapolin	2050	Braunkohlenkraft-	
BV-Benzol . . .	900	Euco-Benzin . . .	2550	stoff	2450
				Shell-Benzin . . .	3750

¹ Dieterich: Analyse der Kraftstoffe, 1920, S. 66, 178, 214.

² Wawrziniok: Automobiltechn. Ztschr. 33, 316, 364, 478 (1930).

7. Verdampfungswärme.

Für die Bemessung der Vorwärmung der Verbrennungsluft bzw. der Gemischbeheizung ist Kenntnis der Verdampfungswärme des Kraftstoffs erforderlich. Eine Maschine mit niedriger Kompression, mangelhafter Zerstäubung und schlechter Vorwärmung verträgt keine Kraftstoffe mit großer Verdampfungswärme, wie die alkoholhaltigen. So ergeben Benzine mit mehr als 25–30 % Alkoholgehalt unüberwindliche Startschwierigkeiten. Die Verdampfungswärmen von Benzin und Benzol betragen 80–90 cal/g, von Alkohol 220–280 cal/g.

Bestimmung s. S. 75. Nach einer anderen Methode bestimmt man die totale Verdampfungswärme einer in einem Dewargefäß befindlichen Kraftstoffmenge durch Ermittlung der elektrischen Energie, welche einem in dem Kraftstoff befindlichen Heizdraht aus Manganin (Temperaturkoeffizient 0,00001) zugeführt werden muß, um 95 % zur Verdampfung zu bringen¹.

Tabelle 51. Totale Verdampfungswärmen verschiedener Kraftstoffe (Anfangstemperatur 20°).

Kraftstoff	Totale Verdampfungswärme cal/g	Kraftstoff	Totale Verdampfungswärme
Normalbenzin	102,2	BV-Aral	143,0
Euco-Benzin	153,2	Monopolin	180,3
Shell-Benzin	161,8	Leuna-Benzin + 20 % absol.	
Leuna-Benzin	160,0	Alkohol	175,0
Braunkohlenkraftstoff	151,5	Gasöl	313,6
Reinbenzol	137,4	Dieselöl	358,3
Euco-Benzol	137,8	Steinkohlenteertreiböl	272,0
BV-Benzol	141,0		

Bei einigen im Benzin enthaltenen reinen Kohlenwasserstoffen wurden folgende reinen Verdampfungswärmen gemessen²: Hexan (Kp. 68°) 79,4 cal/g, Cyclohexan (Kp. 80,9°) 87 cal/g, Heptan (Kp. 98°) 74 cal/g und Decan (Kp. 173°) 61 cal/g.

Leichter siedende Fraktionen eines Benzins besitzen eine geringere totale Verdampfungswärme als die höher siedenden, da ihre Erwärmung bis zum Siedepunkt weniger Wärme erfordert. Die totale Verdampfungswärme des reinen Benzins läßt sich als Mittelwert aus denjenigen seiner einzelnen Fraktionen berechnen, während bei Mischstoffen die gefundenen Werte bedeutend kleiner sind als die aus den Verdampfungswärmen der Komponenten berechneten. Nach Tabelle 51 haben Gasöl, Dieselöl und Steinkohlenteertreiböl so hohe Verdampfungswärmen, daß ihre Verwendung in Vergasermotoren nur möglich ist, wenn durch starke Vergaser- und Gemischbeheizung die durch die Verdampfung entzogene Wärme wieder zugeführt wird, oder wenn man statt der Vergaser dosierende Einspritzpumpen verwendet, s. safety fuel, S. 180.

¹ Wawrziniok: Automobiltechn. Ztschr. 33, 618, 644, 694, 764 (1930).

² Vgl. Engler-Höfer: Das Erdöl, 1. Aufl., Bd. 1, S. 155.

8. Oberflächenspannung.

Wenn Benzin oder andere Kraftstoffe in dem Vergaser des Motors zerstäubt werden, hängt die Stabilität des Kraftstoff-Luftgemisches außer von der Verdampfungswärme (s. o.) in erster Linie von der Oberflächenspannung ab. Infolge des Bestrebens der Kraftstoff-Tröpfchen, sich wieder zu größeren Tropfen zu vereinigen, setzen Flüssigkeiten mit großer Oberflächenspannung, wie Benzol, der Zerstäubung in Vergasern größere Widerstände entgegen als solche mit geringer Oberflächenspannung; bei Mischungen kann man nicht die Oberflächenspannung aus denjenigen der Komponenten nach der Mischungsregel berechnen. Bestimmung s. S. 40.

Tabelle 52. Oberflächenspannung γ von Kraftstoffen¹.

Kraftstoff	γ bei 18° dyn/cm	$\Delta\gamma$ von +18° bis -12°	Kraftstoff	γ bei 18° dyn/cm	$\Delta\gamma$ von +18° bis -12°
Normalbenzin	19,5	4,0	Euco-Benzol	26,8	3,45
Stellin	21,0	5,0	Gaswerks-Benzol	27,0	4,0
Euco-Benzin	21,5	5,0	Gasöl	26,5	3,0
Dapolin	22,0	3,0	Dieselöl	27,2	2,3
Alkohol	22,87	—	Monopolin	21,25	2,75

9. Siedeverhalten.

Spezielle Anforderungen an Motortreibstoffe. Die Siedeskala, d. h. die Angabe der Temperaturen, bis zu denen 10, 20, 30% usw. bei der Destillation von 100 ccm übergehen, bzw. Angabe der Destillatmengen, welche bei 70, 80, 90° usw. überdestilliert sind, bildet einen wichtigen Laboratoriumsmaßstab für die Verdampfbarkeit eines Benzins, von welcher das leichte Anspringen des Motors bei noch kalter Maschine, die Anpassungsfähigkeit an Belastungswechsel, die Ermittlung der erforderlichen Vorwärmung der Hauptluft, die Kühlwassertemperatur usw. abhängig sind². In neuerer Zeit hat die Siedekurve aber nur geringere Wichtigkeit als Qualitätskennzeichen, da seit Benutzung von Benzol und Alkohol enthaltenden Mischkraftstoffen die größere Verdampfungswärme der letzteren sich als geringere Flüchtigkeit bzw. größere Verdunstungskälte auswirkt, ohne in der Siedekurve in Erscheinung zu treten. Die durch Alkohol hervorgerufenen Siedepunktdepressionen, besonders bei benzolhaltigen Mischungen, machen sich bei der Auswertung der Siedeanalyse besonders störend bemerkbar. Deshalb prüft man alkoholhaltige Kraftstoffe erst nach Auswaschen des Alkohols auf Siedeverhalten.

Trägt man die Destillatmengen als Ordinaten, die zugehörigen Siedetemperaturen als Abszissen auf, so erhält man bei guten Kraftstoffen Siedekurven in Gestalt eines S, dessen Mittelteil allmählich ansteigt; waagerechte oder sehr steile oder unregelmäßig verlaufende Kurven kennzeichnen einen minderwertigen Kraftstoff. In erster Linie soll die Siedekurve stetig sein und keine Sprünge zeigen, weil derartige Betriebsstoffe zu unvollkommener Verbrennung (Abreißen der Verbrennung) neigen; die nicht verbrannten

¹ Wawrziniok: Automobiltechn. Ztschr. **33**, 293 (1930).

² Wa. Ostwald: Glückauf **61**, 550 (1925).

hochsiedenden Anteile verdünnen und verderben das Schmieröl allmählich. Die über 200°, besonders aber die über 250° siedenden Anteile verbrennen im gewöhnlichen Explosionsmotor nur unvollkommen. Eine gute Siedekurve soll um mehr als 50° und nicht mehr als 150° ansteigen. Das jetzt handelsübliche Autobenzin siedet von 50–200°, Schwerbenzin von 100 bis 220°. Die unter 50° siedenden Anteile sollen beim Automobilbenzin maximal 2,5%, im Winter jedoch mehr betragen. Der für das leichte Auspringen des Motors wichtige 10%-Punkt (korrigiert durch Einrechnung des Destillationsverlustes) soll, damit man auch bei –18° Außentemperatur starten kann, nach Dickinson¹ bei 60°, nach Ansicht des Bureau of Standards zwischen 65 und 75° liegen (S. 198 u. 200)².

Die Menge der bis 100° siedenden Anteile (bis zu 30 Vol.-%) hat einen gewissen Einfluß auf die Gemischverteilung, auf die Gemischzusammensetzung während des Beschleunigens und auf die Dauer der Warmlaufperiode. Bei Benzin mit über 30% bis 100° siedender Anteile sind Unterschiede nicht mehr feststellbar. Nur bei Fliegerbenzinen sollen mindestens 50% bis 100° übergehen, da man beim Flugzeugmotor wegen Verminderung des Füllungsgrades auf Gemischvorwärmung verzichtet. Der 35%-Punkt steht in Beziehung zum Beschleunigungsvermögen und ist die niedrigste Temperatur, bei welcher der Motor am schnellsten auf Höchstleistung kommt³. Über die Bedeutung des 10%-Punktes s. S. 200, über diejenige des 90%-Punktes s. S. 196.

Die in den verschiedenen Lieferbedingungen bezüglich der Siedekurven aufgestellten Anforderungen s. Tabelle 41f., S. 184f.

Bestimmung. a) Handelsübliche Probe (Engler-Destillation, Modifikation Ubbelohde)⁴. 100 ccm Benzin werden im Engler-Kolben in der S. 161 angegebenen Weise destilliert; die Destillatmengen werden von 10 zu 10° abgelesen.

Je nach der Kühlwassertemperatur werden die am leichtesten flüchtigen Benzinanteile, besonders der Gasbenzine, sich der Kondensation mehr oder weniger entziehen. Die hierdurch entstehenden Destillationsverluste von 0,5 bis gegen 4% werden den leichtestsiedenden Anteilen zugezählt und gleichmäßig auf die unter 100° siedenden Anteile verteilt.

Gewöhnlich werden die Fraktionen nicht getrennt, sondern gemeinsam nacheinander in einem 100-ccm-Meßzylinder aufgefangen und die Destillatvolumina bei den jeweiligen Grenztemperaturen abgelesen; dabei muß die Vorlage annähernd auf der beim Abmessen der 100 ccm herrschenden Zimmertemperatur gehalten werden.

Bei merklichen Abweichungen des Barometerstandes gegen 760 mm werden die Siedegrenzen der Fraktionen gemäß Tabelle 38, S. 162, korrigiert, wenn die Korrektur wenigstens 0,2° beträgt; z. B. wird die Fraktion 140–150° (760 mm) bei 750 mm zwischen 139,5 und 149,5°, bei 770 mm zwischen 140,5 und 150,5° aufgefangen. Durch Einschaltung einer kleinen Wassersäule von veränderlicher Größe in den Destillationsraum ist es möglich, stets bei 760 mm zu destillieren⁵.

Die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden wird bei Handelsanalysen nicht berücksichtigt, da sie bei Destillationen in der Industrie gleichfalls unberücksichtigt bleibt und außerdem beim normalisierten Apparat stets in der

¹ H. C. Dickinson: Proc. 10th Annual Meeting of the American Petroleum Institute, Jan. 1930, Section III, S. 4; R. E. Wilson: S. A. E. Journal 27, 33 (1930).

² Nat. Petr. News 22, Nr. 24, 32, vom 11. 6. 1930.

³ G. G. Brown: Proc. A.S.T.M. 30, Part II, 975 (1930).

⁴ Ubbelohde u. Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 25, 261 (1907).

⁵ H. Bunte: Liebigs Ann. 168, 139 (1873); Scheller: Chem.-Ztg. 37, 917 (1913).

gleichen Größe im Resultat erscheint. Im Bedarfsfalle kann die Korrektur der Tabelle 37, S. 161, entnommen werden.

Die Genauigkeit der Destillatmessungen bei der Engler-Destillation beträgt ± 1 Vol.-%; bis 2% Abweichungen sind zugelassen.

Als Siedeendpunkt gilt die Temperatur, bei welcher weiße Zersetzungs-dämpfe auftreten, falls nicht schon vorher der Boden des Destillierkolbens flüssigkeitsfrei erscheint. Die so definierten Temperaturen sind jedoch nicht scharf reproduzierbar; sie werden durch die Stärke der Erhitzung bzw. das Destillations-tempo, das sich gerade gegen Ende der Destillation nicht mehr der Vorschrift entsprechend (2 Tropfen pro sec) aufrechterhalten läßt, stark beeinflusst. Exaktere, d. h. besser übereinstimmende, allerdings auch höhere Werte für die Siedeschlußtemperatur von Benzin u. dgl. erhält man nach der A.S.T.M.-Methode¹:

Sobald nur noch etwa 5 ccm Flüssigkeit im Kolben geblieben sind, wird die Flamme vergrößert, um etwa anwesende schwer siedende Anteile überzutreiben². Ohne an der Stellung des Brenners nun noch etwas zu ändern, destilliert man weiter, bis die Temperatur, infolge Aufhörens der Destillation, von selbst zu sinken beginnt. Als Siedeschluß gilt die höchste erreichte Temperatur.

Der Siedeschluß ist auf diese Weise mit einer Genauigkeit von $\pm 3,3^{\circ}\text{C}$ ($\pm 6^{\circ}\text{F}$) zu bestimmen.

Bis zum Siedeschluß sollen normalerweise 97–98 % übergehen.

b) Zollamtliche Methode s. S. 163.

c) Kennziffer und Siedezahl. Da Siedekurven schwer miteinander vergleichbar sind, zumal Beginn und Ende derselben unsichere und mit dem Hauptverlauf wenig zusammenhängende Werte darstellen, ist eine kurz gefaßte vergleichende Kennzeichnung des Flüchtigkeitsgrades, die das wesentlich charakteristische der Siedekurve zu erkennen gibt, von Wichtigkeit. Ein solches Vergleichsmittel ist die von Wa. Ostwald empfohlene, den mittleren Siedepunkt darstellende Kennziffer (KZ.)³. Die Zahl ist für sich allein kein Kennzeichen der Güte, da sie nur ein Bild von der Höhenlage der Siedekurve und damit der durchschnittlichen Flüchtigkeit des Kraftstoffes gibt. Man darf also z. B. ein stark klopfendes pennsylvanisches Benzin von verhältnismäßig guter KZ. nicht höher bewerten, als ein klopf-festes kalifornisches Benzin von höherer KZ. Ebenso gibt z. B. bei „blended“ Benzin, d. h. einem mit Rohbenzin oder Gasbenzin verschnittenen Benzin, das leicht zu Zuflußstörungen durch Dampfblasenbildung, Vergaserbränden usw. führt, die KZ. kein Bild von der Brauchbarkeit des Kraftstoffes.

Zur Berechnung der KZ. addiert man die Siedetemperaturen, bis zu denen 5, 15 % usw. bis 95 %, in Abständen von je 10 %, überdestilliert sind, und dividiert die Summe durch 10. Bei Spiritusgemischen ist die Kennzifferrechnung nicht anwendbar, da hier besondere Siedepunktserniedrigungen eintreten, während bei Benzin-Benzolgemischen keine gegenseitige Beeinflussung der Siedepunkte stattfindet.

Eine KZ. 100–110 kennzeichnet einen außergewöhnlich niedrigsiedenden Leichtkraftstoff; die heute verwendeten Benzin-Benzolgemische haben KZ. von 110–120, die handelsüblichen Benzine solche bis etwa 125; bei einer KZ. 125–130 sind schon hohe Betriebstemperatur und Hauptluftvorwärmung erforderlich, auch ist Ölverdünnung zu befürchten. Ein Benzin

¹ A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 94.

² Die Destillation der letzten 5 ccm läßt sich zwar nicht mehr in dem für Benzin vorgeschriebenen Tempo (4–5 ccm pro min) durchführen, sie darf aber nicht unter 3, nicht über 5 min dauern.

³ Wa. Ostwald: Auto-Technik 13, Nr. 9, 10 (1924); Petroleum 22, 678 (1926); 23, 446 (1927).

mit KZ. > 130 ist ein Schwerkraftstoff für Lastautomobile, der sich nur bei besonderen technischen Einrichtungen im Personenwagen fahren läßt. Gute Traktorentreibstoffe (s. S. 228) zeigen KZ. von etwa 225–230.

In Amerika entspricht der KZ. der „average boiling point“, in England der „equilibrium boiling point“; der average boiling point wird unter Heranziehung der unsicheren Größen Siedebeginn und Siedeende berechnet und ist deshalb ungenauer als die KZ.

Die von Riesenfeld¹ an Stelle der KZ. vorgeschlagene „Siedezahl“, welche die Menge des Kraftstoffes in Prozenten darstellt, die bis zur mittleren Siedetemperatur der Benzine, im Mittel etwa 130°, übergeht, hat sich in den Kraftstoffhandel nicht einführen können.

10. Ölverdünnung.

Die Schmierölverdünnung wird außer durch zu „fette“ Vergasereinstellung und niedrige Betriebstemperatur durch den Gehalt des Benzins an hochsiedenden Anteilen („Siede- oder Petroleumschwanz“) bedingt, welche im Motor nicht verdampfen und daher unverbrannt in das Schmieröl geraten. Diejenige Temperatur, bei welcher das Benzin in einem den praktischen Verhältnissen im Motor entsprechenden Luftüberschuß, z. B. der 12fachen Menge Luft, verdampft (Verdampfungstemperatur, „Dew-point“), gibt einen Anhalt für die zu erwartende Schmierölverdünnung. Obgleich diese Verdampfungstemperatur leicht bestimmt werden kann, erübrigt sich ihre Bestimmung, da ein bestimmtes Verhältnis zwischen der Verdampfungstemperatur (T) und der Temperatur, bei welcher 90 % des Benzins verdampft sind ($t_{90\%}$), besteht. Letztere findet man, indem man aus der Siedekurve (A.S.T.M.) diejenige Temperatur abliest, bis zu welcher 90 % minus dem Destillationsverlust überdestilliert sind²:

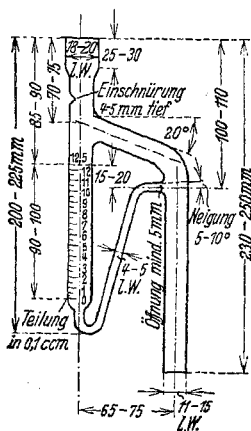


Abb. 102.
Vorlage zur Bestimmung
der Schmierölverdünnung.

1,399 – 131, wenn die Temperaturen in °F angegeben sind.

Der Siedeschluß steht in keiner Beziehung zum Taupunkt. In Amerika fordert man 90%-Punkte von 200°, bei Spezialkraftstoffen von 185°, was bei einem Gemisch 12 : 1 Taupunktstemperaturen von 65 bzw. 50° entspricht³. Deutsche Markenbenzine haben einen maximalen 90%-Punkt von 180–185°.

Die normale Schmierölverdünnung bei guten Kraftstoffen, richtiger Vergasereinstellung und nicht zu tiefer Außentemperatur beträgt – richtige Motorwartung und gute Fahrweise vorausgesetzt – 3 bis 5, maximal 10 Vol.-%.

¹ Riesenfeld: Auto-Technik 15, Nr. 20, 7 (1926); 17, Nr. 5, 10 (1928).

² Bridgeman: S.A.E.-Journ. 22, 437 (1928).

³ R. E. Wilson: ebenda 27, 33 (1930).

Die Schmierölverdünnung bestimmt man in USA.¹ durch kontinuierliche Wasserdampfdestillation unter Rückfluß nach dem gleichen Prinzip wie bei der Wasserbestimmung (S. 117). Da hier jedoch der spezifisch leichtere Kraftstoff aufgefangen werden und das schwerere Wasser zurückfließen soll, erhält die Vorlage die in Abb. 102 wiedergegebene Form. Der Kühler ist der gleiche wie zur Wasserbestimmung, der Destillierkolben (kurzhalsiger Rundkolben) soll 1 l fassen. Man füllt 25 ccm des gut durchgemischten Schmieröles und 500 ccm Wasser in den Kolben, verbindet den Kolben mit dem Abflußrohr der Vorlage, füllt diese mit Wasser und setzt oben den Kühler so auf, daß er bis zur Einschnürung der Vorlage reicht. Nunmehr erhitzt man das Wasser zum lebhaften Sieden, liest nach 5 min (vom Beginn des Zurückfließens an gerechnet), nach 15 min und weiter nach je 15 min das Volumen des Kraftstoffes in der Vorlage ab und setzt die Erhitzung fort, bis die Volumenzunahme innerhalb 15 min nicht größer als 0,1 ccm ist.

Einen auf ähnlichem Prinzip beruhenden, elektrisch geheizten, handlichen kleinen Apparat zur Bestimmung des Gehaltes an leichten Kraftstoffen im Motorschmieröl, der auch zum Gebrauch außerhalb des Laboratoriums, z. B. in Garagen, geeignet ist, beschreibt Kiemstedt².

11. Taupunkt.

Bei der Siedeanalyse nach Engler-Ubbelohde wird als Siedebeginn nicht diejenige Temperatur gemessen, bei welcher das Sieden des Benzins im Kolben beginnt, sondern die — höhere — Temperatur der abziehenden Dämpfe nach Eintritt des Siedens. Deshalb bestimmt man daneben den „Taupunkt“, d. h. diejenige Temperatur, bei welcher die erste Bildung deutlich sichtbarer Kraftstoffnebel infolge lebhafter Verdunstung beginnt³.

Die deutsche Definition des Taupunktes weicht von denjenigen anderer Länder ab. So gilt z. B. in Amerika als Taupunkt „die Temperatur, bei welcher ein theoretisch zusammengesetztes Kraftstoff-Luftgemisch 1:12 bei Atmosphärendruck vollständig verdampft ist, bzw. sich eben zu kondensieren beginnt“⁴. Danach haben die normalen Automobilbenzine Taupunkte von 50–60°; gleichzeitig besteht folgende Beziehung zum 90%-Punkt (S. 196):

90%-Punkt. °C	140	160	180	200	220
Taupunkt (amerikanisch) . °C	17	31	45	59	73

12. Dampfdruck und Starteigenschaften.

a) Dampfdruck.

Ein hoher Gehalt des Benzins an gasförmigen (Propan, Propylen, Isobutan) oder sehr niedrigsiedenden flüssigen (Pentan) Kohlenwasserstoffen kann durch Verdampfung dieser Bestandteile beim Lagern oder Transportieren erhebliche Verluste verursachen. Ferner kann derartige Benzin in den Zuführungsleitungen zum Motor erhebliche Mengen Gas oder Benzindampf abgeben bzw. ins Sieden geraten („vapor-lock“), so daß von der Pumpe nicht nur flüssiges Benzin, sondern ein Gemisch von Benzin und

¹ A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 77.

² Kiemstedt: Chem.-Ztg. 53, 459 (1929); Bezugsquelle: Dr. P. Güttes, Labor.-Bedarf u. -Apparate, Bochum, Pieperstr. 14.

³ Wawrzyniak: Auto-Technik 16, Nr. 19, 21 (1927).

⁴ O. C. Bridgeman: S.A.E.-Journ. 22, 437 (1928).

Gas bzw. Benzindampf angesaugt, dem Motor also zu wenig flüssiges Benzin zugeführt wird.

Der Dampfdruck des Benzins darf daher nicht zu hoch sein, weshalb man die Benzine neuerdings stabilisiert, d. h. von den bei normalem Druck und gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Anteilen befreit¹. Im allgemeinen enthält in Amerika Benzin 0,4% Propan und 4% Butan, d. h. noch nicht 5% des Benzins bewirken etwa $\frac{1}{3}$ des Dampfdruckes². Über die Beziehungen zwischen Dampfdruck und Octanzahl (S. 222) bei Naturgasolinen s. R. C. Alden³.

Der Dampfdruck wird in Amerika, insbesondere bei Gasbenzinen, nach Reid bestimmt (s. u.). Eine genauere Methode von Bridgeman⁴ besteht darin, daß man das Benzin mit flüssiger Luft abkühlt, die über dem Benzin befindlichen Gase absaugt, dies Verfahren mehrfach wiederholt und dann den Dampfdruck des gasfreien Benzins (sog. wahren Dampfdruck des Benzins) mit Hilfe eines Quecksilbermanometers mißt. Einen Anhalt für den Dampfdruck des Benzins gibt die Temperatur, bis zu welcher 10% des Benzins bei der üblichen Bestimmung der Siedekurve (A.S.T.M.) verdampft sind. Diese Temperatur ist nicht gleich der Temperatur, bis zu welcher tatsächlich 10% überdestilliert sind, sondern sie liegt wegen der Destillationsverluste im allgemeinen etwa 5° C niedriger; man berechnet sie, indem man den Destillationsverlust in Prozent von 10% abzieht und der Destillationskurve die Temperatur entnimmt, bis zu welcher die sich ergebenden Prozente Benzin überdestilliert sind. Die Temperatur (t), bei welcher Dampfblasenbildung eintritt, soll sich aus dieser 10%-Temperatur ($t_{10\%}$) nach folgender Formel berechnen lassen:

$$t_{10\%} - t = 0,07 \cdot t_{10\%} + 33;$$

wenn die Temperaturen in Grad Fahrenheit angegeben werden. Diese Beziehung gilt allerdings nur, wenn in dem Benzin keine erheblichen Mengen Propan enthalten sind, was aber praktisch bei Motorenbenzin auch nicht vorkommt.

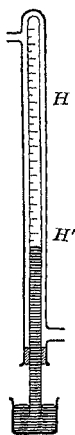


Abb. 103.
Dampfdruck-
meßapparat.

Bestimmung⁵. Man füllt ein etwa meterlanges, 10 mm weites, einseitig geschlossenes Glasrohr fast ganz mit trockenem Quecksilber; die anhängenden Luftbläschen beseitigt man mittels der an der Rohrwand gleitenden größeren Luftblase, oder vollkommener durch Auskochen, und stürzt das ganz gefüllte Rohr mit dem Finger verschlossen unter Quecksilber um. An einer Millimeterteilung hinter oder auf dem Rohr oder mit dem Kathetometer liest man die Höhe H der Quecksilbersäule ab. Man neigt das Rohr so weit, daß das Quecksilber oben anstößt, und bringt in das Torricellische Vakuum die luftfreie Substanz im Überschuß mit Hilfe einer umgebogenen Pipette. Die im Vakuum verdampfte Flüssigkeit drückt die Quecksilbersäule auf die Höhe H' herab, $H - H'$ ist dann die Dampfspannung des untersuchten Stoffes. Für Bestimmungen bei höheren Temperaturen ist das Barometerrohr mit einem Mantel umgeben, durch den man Dampf oder entsprechend erwärmte Flüssigkeiten strömen läßt (Abb. 103). Zu H' addiert man $h \cdot d/13,6$ (d = spez. Gew., h = Höhe der nicht verdampften Flüssigkeit über dem Quecksilber), sowie bei höherer Temperatur den Dampfdruck des Quecksilbers⁶.

¹ P. M. E. Schmitz: Petroleum 28, Nr. 26, 1 (1932); N. Mayer: ebenda 28, Nr. 30, 3 (1932).

² R. C. Conine: Oil Gas Journ. 29, Nr. 49, 26, 55 (1931).

³ R. C. Alden: Nat. Petr. News 24, Nr. 3, 32 (1932); Oil Gas Journ. 30, Nr. 36, 22, 86 (1932).

⁴ O. C. Bridgeman u. E. W. Aldrich: S.A.E.-Journ. 27, 93 (1930); J. C. Molitor: ebenda 27, 472 (1930).

⁵ Ostwald-Luther: Physikochemische Messungen, 4. Aufl., S. 320. Leipzig 1925.

⁶ Landolt-Börnstein: Physik.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. 2, S. 1334/35.

Einen Apparat zur Bestimmung des Sättigungsdruckes von Kraftstoffen in Abhängigkeit von der Temperatur beschreibt Wawrziniok¹.

Bestimmung nach W. Reid².

Der Apparat (Abb. 104) besteht aus dem kleinen Benzinbehälter *a* bzw. *b*, dem hiermit durch dichtes Gewinde verbundenen größeren Luftbehälter *c* und dem Manometer *d*, dessen Skala für Benzine mit niedrigem Dampfdruck bis etwa 1 at, für Benzine mit höherem Dampfdruck bis 3–4 at reichen soll. Zur Temperierung des Apparates dient ein Wasserbad, in welches die Bombe bis zum Manometeransatz eingetaucht werden kann.

Aus offenen Behältern entnimmt man das Benzin durch Einsenken des Benzin-gefäßes *a*, aus unter Druck stehenden Behältern, Rohrleitungen u. dgl. durch Anschließen des mit 2 Ventilen versehenen Gefäßes *b* (Füllung vom unteren Ventil aus), das zuvor mindestens auf die Temperatur des zu bemusternden Benzins abzukühlen ist. Einfüllen des Benzins in den Apparat durch einfaches Eingießen ist wegen der unvermeidlichen Verdampfungsverluste bei Schiedsanalysen unzulässig, sonst nur im Notfalle gestattet, und zwar nach sorgfältiger Abkühlung des Benzins und des zu füllenden Gefäßes.

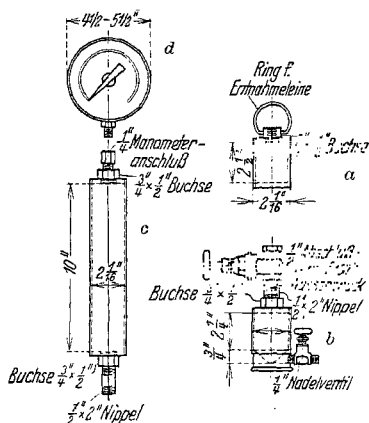


Abb. 104. Apparat zur Messung des Dampfdruckes von Kraftstoffen nach Reid.

Bei einem Dampfdruck des	Pfund/Quadratzoll	bis	9	12	16	20	25	30
Benzins bei 37,8° C von .	kg/qcm	bis	0,6	0,8	1,1	1,4	1,8	2,1
Kühlt man auf	° C		+10	+4	—1	—4	—7	—9

Zur Entfernung von Benzindampfresten aus früheren Versuchen füllt man den Luftbehälter *c* vor dem Versuch mindestens 5 mal mit warmem Wasser (etwa 35°) und läßt dieses jedesmal gut abtropfen. Nach Messung der anfänglichen Lufttemperatur im Gefäß *c* schraubt man das Benzingefäß an und dichtet die Verbindungen mit Schellack oder einen anderen Dichtungsmittel. Nach mehrmaligem Schütteln wird der Apparat 5 min in das auf $37,8 \pm 0,28^\circ \text{C}$ ($100 \pm 0,5^\circ \text{F}$) gehaltene Wasserbad gestellt, nochmals geschüttelt und dies in Abständen von 2 min so oft wiederholt, bis der Druck konstant bleibt. Für die Änderung des Teildruckes der in dem oberen Gefäß enthaltenen Luft sind Korrekturen gemäß Tabelle 53 anzubringen.

Diese Korrekturen sind nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Korrektur} = \frac{(P_a - P_t)(t - 100)}{460} \quad \text{in} \quad \text{mm Hg}$$

hierin bedeutet: *t* Anfangstemperatur der Luftkammer in ° F, *P*, Wasserdampfdruck in Pfund/Quadratzoll bei *t*° F, *P*₁₀₀ desgleichen bei 100° F, *P*_a Normalbarometerstand des Untersuchungsortes in Pfund/Quadratzoll. Für die Umrechnung auf kg/qcm gilt: 1 Pfund/Quadratzoll = 0,0703 kg/qcm.

¹ Wawrziniok: Automobiltechn. Ztschr. 34, 653, 724 (1931).

² W. Reid: Nat. Petr. News 20, Nr. 34, 25 (1928); A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 247, Meth. 323–32 T.

Tabelle 53. Korrektur des gemessenen Dampfdrucks bei verschiedener Temperatur und verschiedenem Barometerstand.

Anfangstemperatur der Luft		Barometerstand in mm				
		760	745	700	650	600
° F	(° C)	Korrekturen in Pfund / Quadratzoll				
32	(0,0)	— 2,9	— 2,9	— 2,7	— 2,6	— 2,5
40	(4,4)	— 2,6	— 2,6	— 2,4	— 2,3	— 2,2
50	(10,0)	— 2,2	— 2,2	— 2,1	— 2,0	— 1,9
60	(15,5)	— 1,8	— 1,8	— 1,7	— 1,6	— 1,6
70	(21,1)	— 1,4	— 1,4	— 1,3	— 1,3	— 1,2
80	(26,7)	— 1,0	— 1,0	— 1,0	— 0,9	— 0,9
90	(32,2)	— 0,5	— 0,5	— 0,5	— 0,5	— 0,5
100	(37,8)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
110	(43,3)	+ 0,6	+ 0,6	+ 0,5	+ 0,5	+ 0,5

b) Starteigenschaften.

Das Starten ist von der im kalten Motor herrschenden Temperatur abhängig, bei welcher von dem eingespritzten Benzin ein so großer Teil verdampfen soll, daß ein genügend explosives Benzindampf-Luftgemisch entsteht. Als Maß für die Starteigenschaften betrachtet man in Amerika die oben erwähnte, um den Destillationsverlust korrigierte 10 %-Temperatur der Siedekurve. Damit der Motor bei etwa -18°C (0°F) anspringt, soll diese Temperatur etwa 60°C betragen¹. Bei $+5^{\circ}$ gibt es niemals Startschwierigkeiten, selbst wenn der 10 %-Punkt bei 100° liegt; unterhalb 0° beginnen sie, wenn er über 85° , bei -10 bis -15° und völlig durchgeköhltem Motor, wenn er über $65-70^{\circ}$ liegt. Viel wichtiger als der 10 %-Punkt ist aber für schnelles Starten der Zustand des Motors und der Batterie, sowie in allererster Linie das Kälteverhalten des Schmieröles.

Als weitere Anhaltspunkte für die Leichtigkeit des Startens dienen Siedebeginn, Taupunkt, Gehalt an unter 100° siedenden Anteilen, Dampfdruck.

13. Flamm- und Brennpunkt.

Bedeutung und Bestimmung s. S. 55f.

Flammpunkte und Brennpunkte von Benzin von verschiedener Siedegrenzen²:

	zen . .	50—60°	60—78°	70—88°	80—100°	80—115°	100—150°
Fp.	. .	unter -58°	-39°	-45°	-22°	-24°	$+10^{\circ}$
Bp.	—	-34°	-42°	—	-19°	$+16^{\circ}$

Die Unterschiede zwischen Flammpunkt und Brennpunkt sind bei Benzin bedeutend kleiner als bei höhersiedenden Ölen.

Vergleichsflammpunkte anderer brennbarer Flüssigkeiten: Abs. Alkohol $+12^{\circ}$ bei 768 mm, 94 gew.-% iger Alkohol $+18^{\circ}$, 70 % iger Alkohol 22° , 50 % iger Alkohol $26,5^{\circ}$, Benzol -8° (710—713 mm), Terpentinöl zwischen 30 und 32° .

¹ B. E. Wilson: S.A.E.-Journ. 27, 33 (1930).

² Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 17, 70 (1899).

Durch den Zusatz von nicht brennbaren Flüssigkeiten, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, kann der Flammpunkt von Benzin erheblich heraufgesetzt, bzw. — bei genügend großem Zusatz — das Benzin unentflammbar gemacht werden.

14. Explosionsgefahr.

„Explosiv“ sind nur bestimmte Mischungen von brennbaren Dämpfen mit Luft oder Sauerstoff. Ist zuviel Luft oder im Verhältnis zum Sauerstoff zuviel brennbares Gas zugegen, so wird dadurch das Gemisch am Entzündungsherd unter die Entzündungstemperatur abgekühlt, und es kann keine Explosionswelle auftreten. Demnach gibt es nur einen beschränkten Explosionsbereich, dessen untere Grenze durch Luftüberschuß und Gasmangel, dessen obere Grenze durch Überschuß an brennbarem Gas und Luftmangel bedingt wird.

Bestimmung des Explosionsbereiches erfolgt stets unter den gleichen Bedingungen, da die Grenzen des Explosionsbereiches nicht nur von der Natur des Gases abhängig sind, sondern auch mit der Weite der benutzten Gefäße, der Art

Tabelle 54. Explosionsgrenzen (schwarz markiert) verschiedener Gas- und Dampf-Luft-Mischungen sowie Zündpunkte verschiedener Gase bzw. Dämpfe in Luft (nach Berl-Lunge: Taschenbuch für die anorganisch-chemische Großindustrie, 7. Aufl., S. 95. Berlin 1930.

Brennstoff	Volumprozent Gas oder Dampf in Luft																			Bemerkungen	Selbstentzündungstemp. in Luft
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95		
1. Wasserstoff																				A	1 577° D
2. Kohlenoxyd																				A	2 610° D
3. Wasser($\frac{1}{2}$ -CO gas 130:50)																				B	3 — —
4. Leuchtgas																				A	4 600° C
5. Methan																				A	5 675° D
6. Äthylen																				B	6 487° D
7. Acetylen																				B	7 335° D
8. n-Pentan																				B	8 446° C
9. n-Hexan																				A	9 320° D
10. Benzol																				A	10 588° C
11. Äthylalkohol																				A	11 400° C
12. Aceton																				A	12 450° D
13. Äthyläther																				A	13 772° D
14. Schwefelkohlenstoff																				A	14 120° D
15. Ammoniak																				B	15 780° D

A. Nach Berl und Fischer: Ztschr. Elektrochem. **30**, 29 (1924); Verbrennungsraum: Glaskugel 27 mm.

B. Nach International Critical Tables (I.C.T.), Bd. 2 (1927): Äußerste Verbrennungsgrenzen.

C. Nach Berl-Heise (bei fallenden Temperaturen).

D. Nach I.C.T., Bd. 2 (1927): Niedrigste gefundene Werte.

Alle Werte sind stark von Apparatkonstanten beeinflusst.

der Zündung, dem Druck und der Temperatur variieren¹. Während z. B. die untere Explosionsgrenze für Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur 16% beträgt, sinkt sie bei 400° auf 14,2%, bei 600° auf 7,4%.

Der Explosionsbereich der Benzindämpfe ist nach Tabelle 54 (Nr. 8 u. 9) bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck recht klein; da jedoch bereits geringe Mengen Benzindampf mit Luft ein explosives Gasgemisch bilden, so ist die Explosionsgefahr für Benzin trotzdem beträchtlich.

Die Explosionsgeschwindigkeit beträgt bei Benzin 2,5 m/sec; bei Benzol ist sie geringer. Gewöhnliches Benzin ist insofern feuergefährlicher als Benzol, als es früher entzündet, rascher verdunstet und der Brand sich leichter ausdehnt². Mit einem Mikrodynamometer kann man Anfang, Höhepunkt und Ende der Explosion messen, deren Stärke, Entwicklung und Geschwindigkeit bei den verschiedensten Mischungsverhältnissen von Kraftstoff und Luft in Abhängigkeit von atmosphärischen Bedingungen³.

Während man sich bei Heizvorrichtungen meistens jenseits der oberen Grenze des Explosionsbereiches halten muß, ist es für den Benzin- bzw. Gasmotorenbetrieb erforderlich, das Explosionsgemisch an der unteren Explosionsgrenze zu halten, um mit möglichst geringer Gasmenge eine möglichst große motorische Leistung zu erzielen. Am günstigsten verhalten sich im Automobilmotor Mischungen mit 10–18% Luftüberschuß über die theoretisch erforderliche Menge⁴.

15. Elektrische Erregbarkeit (Brandgefahr) und Leitfähigkeit.

In chemischen Wäschereien früher wiederholt vorgekommene Brände waren darauf zurückzuführen, daß beim Auf- und Niederschwenken von Wollstoffen in Benzin dieses durch die Reibung elektrisch negativ, die Stoffe elektrisch positiv geladen wurden. Die so aufgespeicherten Elektrizitätsmengen verursachten beim Berühren der Stoffe mit leitenden Gegenständen, z. B. der Metallwand des Waschkessels oder der Hand des Arbeiters, Funkenbildung und gefährliche Brände. Zur Vermeidung der letzteren ist die Benzinwäsche in geschlossenen, geerdeten Gefäßen vorzunehmen und das Benzin durch Zusatz von $\frac{1}{20}$ % ölsaurer Magnesia (Richterol), Ammoniakseife oder 2% 96%igem Alkohol elektrisch leitend zu machen. So wird die beim Schwenken der Wollstoffe in Benzin entstehende Reibungselektrizität schnell abgeführt und kann sich nicht gefahrbringend ansammeln⁵.

Die elektrische Leitfähigkeit von Benzin wird bei normal oder annähernd gut isolierendem Benzin nach der Siemensschen Entlademethode (S. 94), bei weniger gut isolierendem Benzin ($\kappa > 10^{-13}$) mittels Spiegelgalvanometers (S. 95) bestimmt.

¹ H. Bunte: Journ. Gasbel. 44, 835 (1901); Berl u. Fischer: Ztschr. Elektrochem. 30, 29 (1924); Berl u. Werner: Ztschr. angew. Chem. 40, 245 (1927); Berl u. Bausch: Ztschr. physikal. Chem. (A) 145, 347, 451 (1929); Berl u. Hartmann: ebenda (A) 146, 281 (1930); Terres: Ztschr. angew. Chem. 44, 511 (1931); G. W. Jones u. Perrott, Jones u. Yant: Bureau of Mines, Technical Paper 352; s. auch F. Pachtner: Petroleum 28, Nr. 4, 1 (1932).

² K. Dieterich: Auto-Technik 8, Nr. 8, 8 (1919).

³ Buchtala: Chim. et Ind. 25, Sonder-Nr. 3^{bis}, 426 (1931).

⁴ Ricardo: Schnellaufende Verbrennungsmaschinen, S. 51.

⁵ M. M. Richter: Die Benzinbrände in chemischen Wäschereien. Berlin: R. Oppenheim 1893; Holde: Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 3239 (1914).

Für qualitative Prüfungen genügt die einfache Anordnung, Abb. 105 (*A* Blechgefäß mit Benzin, *B* Elektrometer, *c* Bernsteinisolatoren).

Auch beim Strömen von Benzin, Äther u. dgl. durch enge Röhren, z. B. beim Fließen durch Trichter, beim Füllen von Tanks oder Kesselwagen durch Rohrleitungen können die nichtleitenden Flüssigkeiten infolge der Reibung an den Rohrwandungen Ladungen bis zu mehreren Kilovolt annehmen, die bei Annäherung eines leitenden Gegenstandes an eine geladene Gefäßwand Funkenbildung veranlassen. Zur Vermeidung dieser Gefahren sind alle beim Abfüllen benutzten Trichter, Rohrleitungen, Tanks usw. zu erden.

Das größere Leitvermögen ($\kappa = 10^{-9}$) des beim Strömen trotzdem sehr leicht elektrisch erregbaren Äthers im Vergleich zu demjenigen des Benzins deutet darauf hin, daß außer der Leitfähigkeit noch andere Faktoren bei der elektrischen Erregbarkeit eine Rolle spielen, z. B. der Flüssigkeitsgrad oder ein in der chemischen Zusammensetzung¹ der Flüssigkeit begründetes höheres Potential zwischen Flüssigkeit und Metall. Je schneller ein Stoff bei gleicher Rohrweite und gleichen Druckverhältnissen fließt, um so stärker ist die Reibung an den Rohrwandungen und — ceteris paribus — die elektrische Aufladung. Daher zeigen unter normalen Druckverhältnissen viscosere Stoffe, z. B. Petroleum, erst recht natürlich Schmieröl, überhaupt keine nachweisbare elektrische Erregbarkeit. Vielleicht wird die Erregbarkeit der feuergefährlichen Flüssigkeiten auch durch deren verschiedene Wasseraufnahme etwas beeinflusst.

Die elektrischen Erregungen (bis zu 4000 V und darüber) von Benzin, Benzol usw. werden an dem in Abb. 106 skizzierten Apparat geprüft, indem man die zu untersuchende Flüssigkeit durch Kohlen-säuredruck, z. B. 1,5—4 at, aus dem Zylinder *A* durch das enge Ausflußrohr in das isoliert aufgestellte Gefäß *B* strömen läßt und die elektrische Spannung an der Wand von *B* mit einem an diese angeschlossenen Elektrometer *D* mißt². Bei den Prüfungen ist stets der Feuchtigkeitsgehalt der Luft mit zu beobachten.

Die elektrischen Aufladungen rühren nach neueren Versuchen³ nicht nur von der Reibung des Isolators an den Rohrwandungen, sondern auch von dem sog. Lenardschen Wasserfalleffekt, d. h. der durch die Zerreißung der Oberfläche einer Flüssigkeit auftretenden Elektrizität her. Das ausgeströmte Benzin gibt seine Ladung sofort an die metallischen

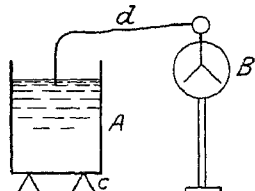


Abb. 105. Prüfung der Leitfähigkeit von Benzin.

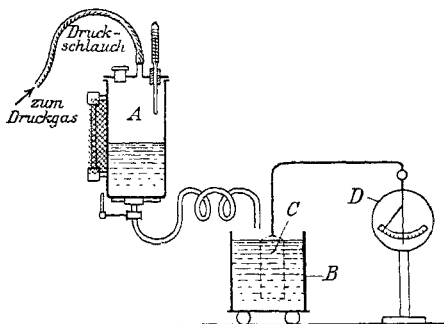


Abb. 106. Apparat zur Messung der elektrischen Erregbarkeit von Benzin u. dgl. nach Dolezalek-Holde.

¹ Z. B. Gegenwart polarer Gruppen?

² F. Dolezalek: Chem. Ind. 35, 166 (1912); Holde: l. c.; Ztschr. Elektrochem. 22, 195 (1916).

³ Gutachten der chem. Fakultät der techn. Hochschule Wien. Petroleum 24, 1096 (1928).

Wände des Auffanggefäßes bzw. an das eingehängte Elektrometerdrahtnetz ab. Aufladungen traten bei Benzin regelmäßig nur bei entsprechender Trockenheit der Luft auf (z. B. bei 30–57 % Luftfeuchtigkeit bis zu etwa 4000 V), während bei einer Luftfeuchtigkeit von 75 % und darüber selbst bei einem Strömungsdruck von 5–6 at keine Aufladungen auftraten¹.

Bei Strömungsversuchen mit chemisch reinem Benzol wurden dagegen noch bei Luftfechtigkeiten von 81 % Aufladungen bis zu 3000 V bei Messingrohr, ferner bei Eisenrohr 3600, Aluminium 2200, Kupfer 1000, Glas 800 V bei einem Strömungsdruck von $1\frac{1}{2}$ –2 at beobachtet.

Das in die Flüssigkeit eingehängte Drahtnetz *C* wird nach dem Aufladen durch die elektrisch erregte Flüssigkeit beim Erden von *B* bei Benzol wegen dessen im Vergleich zu Benzin höherer Leitfähigkeit (mindestens 10^{12}) stets sofort entladen, nicht immer aber bei Benzin, das schlechter leitet. Darum ist die Gefahr der elektrischen Erregbarkeit bei Benzol noch geringer als bei Benzin.

Nach G. Quincke² können unter Umständen bei elektrischen Erregungen infolge von longitudinalen elektrischen Schwingungen Funkenausgleiche selbst vom geerdeten zum benachbarten geerdeten Leiter stattfinden, wie dies z. B. bei einem Blitzumschlag zwischen benachbarten Gas- und Wasserleitungen beobachtet wurde.

16. Spezifische Wärme.

Die Kenntnis der spezifischen Wärme des Benzins ist für die Berechnung der Heizeinrichtungen, der Kühlanlagen usw. bei der Destillation wichtig (Bestimmung S. 74).

Ein von Graefe³ untersuchtes amerikanisches Benzin zeigte die spezifische Wärme 0,487 cal/g · Grad; Petroläther, Kp. 35–40°, hatte merklich höhere spezifische Wärme, z. B. bei $-161,20^{\circ}$ 0,588, bei $-96,15^{\circ}$ 0,596, bei $-25,55^{\circ}$ 0,608 cal/g · Grad⁴.

17. Heizwert.

Für die Beurteilung des Benzins zum Betriebe von Verbrennungsmotoren ist die Verbrennungswärme ohne größere analytische Bedeutung (s. S. 180). Die Bestimmung erfolgt im Bedarfsfalle in der calorimetrischen Bombe durch Verbrennung des in einer Gelatine kapsel eingeschlossenen Benzins (S. 81f.).

18. Zündpunkt (Selbstzündungstemperatur).

Bedeutung und Bestimmung s. S. 67. Der Zündpunkt ist stark abhängig von der Konzentration des Sauerstoffs, also vom Druck⁵, ferner von

¹ Holde: Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. **21**, 465 (1919); Techn. Ber. des Benzol-Verbandes Bochum 1919, Nr. 11, S. 1; s. auch W. Meißner: Verhandl. Dtsch. physikal. Ges. **21**, 371 (1919); Jber. chem.-techn. Reichsanstalt 1924/25, S. 195; B. Müller: Erdöl u. Teer **4**, 496 (1928).

² Privatmitt. ³ Graefe: Petroleum **2**, 523 (1906/07).

⁴ Battelli: Atti R. Accad. Lincei (Roma), Rend. (3) **16**, [1] 243 (1907); s. auch Physikal. Ztschr. **9**, 671 (1908).

⁵ Tausz u. Schulte: Über Zündpunkte und Verbrennungsvorgänge im Dieselmotor. Halle: Wilhelm Knapp 1924; Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **68**, 574 (1924)

der Oberflächengröße des Treibmittels, also dem Grad der Zerstäubung bzw. Verdampfung, endlich von der Anwesenheit von katalytisch wirkenden Stoffen, z. B. der Art und Oberflächenbeschaffenheit der anwesenden Metalle.

19. Bestimmung von Wasser in Motortreibmitteln.

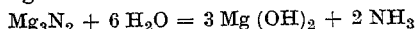
Benzin besitzt ein so geringes Lösungsvermögen für Wasser, daß klares Benzin praktisch auch wasserfrei ist. Benzol besitzt ein etwas stärkeres Lösungsvermögen für Wasser, und technische Alkohole haben immer einen gewissen Wassergehalt; daher wird dessen Bestimmung in gewissen Treibmitteln, besonders in alkoholhaltigen, gelegentlich erforderlich.

Suspendiertes Wasser wird durch Zentrifugieren einer Durchschnittsprobe Benzin bestimmt.

Die Destillation mit Xylol nach Marcusson (s. S. 117) ist zur Bestimmung des Wassers in Treibmitteln nicht geeignet, da die in Frage kommenden sehr kleinen Mengen Wasser nicht mehr einwandfrei angezeigt werden. Man muß daher Verfahren anwenden, bei denen das Wasser chemisch mit anderen Stoffen reagiert und die entstehenden Reaktionsprodukte leicht bestimmt werden können, Methoden, wie sie ihrem Prinzip nach meist schon vor Jahrzehnten für die Prüfung des rohen Erdöls auf Wassergehalt angegeben, aber trotzdem nicht eingeführt wurden.

a) Verfahren von Schütz und Klauditz¹. Man läßt auf das im Treibmittel enthaltene Wasser Calciumcarbid einwirken, fängt das entstehende Acetylen in Aceton auf und führt ersteres durch Eingießen der Acetonlösung in eine nach L. Ilosvay² aus Kupferniträt, Ammoniak und salzsaurem Hydroxylamin hergestellte Cuprosalzlösung in Acetylenkupfer über. Dieses wird abfiltriert, ausgewaschen, mit saurer Ferrisulfatlösung zu Cuprisulfat und Ferrosulfat umgesetzt³ und letzteres mit Permanganat titrimetrisch bestimmt. 1 cem 0,1-n KMnO_4 = 1,8 mg Wasser.

b) Einfacher ist das Verfahren von Dietrich und Conrad⁴, bei welchem man Magnesiumnitrid auf das Wasser im Treibstoff einwirken läßt und das gemäß der Gleichung



gebildete Ammoniak titrimetrisch bestimmt.

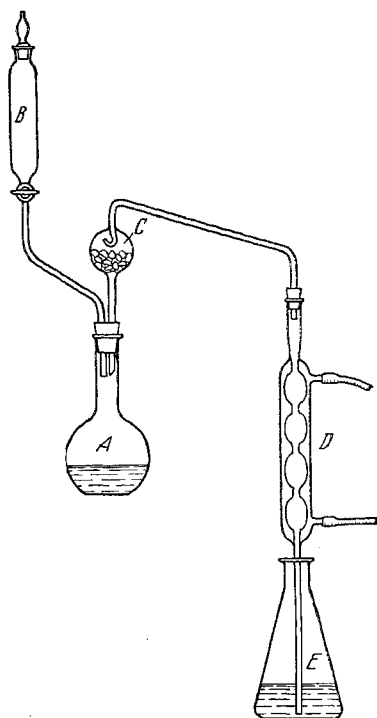


Abb. 107. Wasserbestimmungsapparat nach Dietrich und Conrad.

¹ Schütz u. Klauditz: Ztschr. angew. Chem. 44, 42 (1931).

² L. Ilosvay: Ber. 32, 2698 (1899).

³ Willstätter u. Maschmann: ebenda 53, 939 (1920).

⁴ Dietrich u. Conrad: Ztschr. angew. Chem. 44, 532 (1931).

1 Mol (18 g) Wasser entspricht $\frac{1}{6}$ Mol (rund 17 g) Mg_3N_2 und $\frac{1}{3}$ Mol (5,67 g) NH_3 .

In den trockenen Kolben *A* (s. Abb. 107) bringt man doppelt soviel Magnesiumnitrid, wie der in 50 ccm Treibstoff voraussichtlich enthaltene Wassermenge entspricht, jedoch mindestens 5 g. Dann läßt man aus dem Scheidetrichter *B* 50 ccm des Treibstoffs zufließen und spült mit etwas wasserfreiem (über CaCl_2 getrocknetem) Benzin nach. Durch Erwärmen des Kolbens *A* unterstützt man die meist von selbst einsetzende Reaktion und treibt das entwickelte NH_3 quantitativ in die mit gemessener Menge 1,0- bis 0,1-n H_2SO_4 (je nach der erwarteten Ammoniakmenge) beschickte Vorlage *E* über, indem man so lange erhitzt, bis etwa $\frac{3}{4}$ des Treibstoffes überdestilliert sind. Die in dem Aufsatz befindlichen Raschigringe sollen das Mitreißen des Magnesiumnitrids verhindern. Zum Schluß wird der Überschuß an Säure in der Vorlage zurücktitriert.

1 ccm 1,0-n H_2SO_4 entspricht 3 Millimol = 54 mg H_2O .

Wasserfreier Äthylalkohol reagiert nicht mit Mg_3N_2 , wohl aber reines Methanol, und zwar unter Bildung von Trimethylamin. Diese Reaktion bleibt aber aus, wenn das Methanol mit absolutem Äthylalkohol so weit verdünnt wird, daß der Methanolgehalt der Mischung unter 60 % sinkt. Bei Treibstoffen, die im allgemeinen wesentlich geringere Mengen Methanol enthalten, ist daher keine Verdünnung nötig.

20. Nachweis von Zusätzen zu Benzin¹.

a) Wasserlösliche Zusätze.

Zum qualitativen Nachweis und gleichzeitig zur quantitativen Ermittlung wasserlöslicher Zusätze (Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton) schüttelt man das Benzin mit dem doppelten Raumteil einer 30%igen Lösung von kryst. Chlorcalcium aus und ermittelt die Volumenabnahme der Benzinschicht. Die Chlorcalciumlösung wird mit gut wirkender Kolonne (Golodetz-Birektifikator, Vigreux od. dgl.) fraktioniert, und die bis 60° siedenden Anteile werden zur Untersuchung auf Aceton verwendet, die Fraktion 60—75° auf Methylalkohol und die Fraktion 75—80° auf Äthylalkohol.

α) Aceton. Die Ausschüttelung der niedrigst siedenden Kraftstofffraktion versetzt man mit der gleichen Menge verdünnter Lauge und 5 Tropfen 25%iger Nitroprussidnatriumlösung. Eine Rotfärbung, welche beim Ansäuern mit Essigsäure in Himbeerfärbung übergeht, deutet auf Aceton². Acetaldehyd ergibt ebenfalls Rotfärbung, welche aber auf Essigsäurezusatz in gelb übergeht.

β) Methylalkohol³. 0,2 ccm der bis 75° siedenden Fraktion der wasserlöslichen Anteile werden mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung (3 g KMnO_4 , 15 ccm 85%ige H_3PO_4 , 100 g Wasser) 10 min oxydiert. Zur Entfärbung des überschüssigen Permanganats gibt man 2 ccm einer Lösung von 5 g Oxalsäure in 50 ccm Schwefelsäure (1,84) und 50 ccm Wasser zu und schüttelt bis zur Farblosigkeit. Schließlich werden 5 ccm Schiffisches Reagens, modifiziert nach Elvove⁴, zugefügt und gut durchgeschüttelt. Bei Anwesenheit von Methylalkohol erfolgt nach kurzer Zeit Violett- bis Rotfärbung. Zur Herstellung des Schiffischen Reagens löst man 0,2 g Fuchsin in 120 ccm heißem Wasser, versetzt nach dem Abkühlen mit einer Lösung von 2 g wasserfreiem Na_2SO_3 in 20 ccm Wasser und 2 ccm Salzsäure (1,19) und füllt auf 200 ccm auf.

Der Nachweis des Methylalkohols in der mit Permanganat oxydierten Lösung kann besonders scharf mit Morphinhydrochlorid erfolgen⁵, jedoch macht die Beschaffung des nicht frei verkäuflichen Morphins Schwierigkeiten.

¹ S. auch Wa. Ostwald: Analyse der Kraftstoffe in Berl-Lunge, chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 2, S. 60f.

² K. Dieterich: Analyse der Kraftstoffe, S. 111. 1920.

³ K. R. Dietrich u. H. Jeglinski: Chem.-Ztg. **53**, 177 (1929).

⁴ Elvove: Ind. engin. Chem. **9**, 295 (1917); C. **1920**, 177, 269; Dinslage u. Windhausen: Ztschr. Unters. Lebensmittel **52**, 132 (1926).

⁵ Dieterich: Analyse der Kraftstoffe, S. 111. 1920.

γ) Äthylalkohol. Zum qualitativen Nachweis von Alkohol in Kraftstoffgemischen verwendet man Anilinblau 2 B, spritlöslich¹, welches in Wasser, Benzin, Petroleum, Benzol und seinen Homologen, Tetralin, Cyclohexan, Äther, Schwefelkohlenstoff und Terpentinöl vollständig unlöslich, in Methyl-, Äthyl-, Amylalkohol sowie den höheren Homologen, in Aldehyden und Ketonen mit tiefblauer Farbe löslich ist. Man schüttelt etwa 20 ccm der Probe mit 5–10 mg Anilinblau 2 B einige Male durch und läßt $\frac{1}{4}$ h stehen; die in ein Reagensglas abfiltrierte Mischung erscheint bei Gegenwart von $2\frac{1}{2}\%$ Alkohol deutlich hellblau gefärbt, bei 5% Alkohol bereits tiefblau.

Jodoformreaktion. Die zwischen 75 und 80° siedenden Anteile der Ausschüttelung werden mit wässriger Kalilauge schwach alkalisch gemacht, mit einer Jod-Jodkaliumlösung bis zur Gelbfärbung versetzt und letztere durch tropfenweisen Laugenzusatz entfernt. Bei Gegenwart von Äthylalkohol oder Aceton tritt bei gelindem Anwärmen Jodoformgeruch auf, nach längerem Stehen erfolgt Abscheidung von Jodoformkrystallen.

Benzoylchloridreaktion. Die Fraktion 75–80° wird mit einigen Tropfen Benzoylchlorid geschüttelt und nach einiger Zeit stark alkalisch gemacht; bei Gegenwart von Alkohol tritt unter Verschwinden des unangenehmen Benzoylchloridgeruchs der Geruch nach Benzoesäureester auf. Analog reagieren außer Äthylalkohol alle anderen Alkohole und Phenole, daher muß man für den Versuch eine Fraktion vom ungefähren Siedepunkt des Äthylalkohols benutzen.

b) Wasserunlösliche Zusätze.

α) Benzolkohlenwasserstoffe. Größere Zusätze von Benzol geben sich bereits durch Erhöhung des spez. Gew. und der Refraktion des Benzins zu erkennen (s. S. 190). Indopheninreaktion s. S. 576.

Asphaltreaktion. Ölfreier Petroleumasphalt, wie man ihn bei der Asphaltbestimmung in dunklen Mineralölen mit Normalbenzin (s. S. 166) erhält, ist in Benzol leicht löslich. Er kann daher nach Holde, auch in Form von asphaltgetränkten Papierstreifen², als Reagens auf Gegenwart von Benzol in Benzin benutzt werden, das sich bei Anwesenheit von Benzol in Berührung mit dem gepulverten ausgewaschenen Asphalt gelb, bzw. bei größeren Benzolmengen braun färbt. Der Asphalt ist in Alkohol unlöslich, ein Vorzug gegenüber der Dracorubinprobe.

Bei Gegenwart von Cyclohexan, das gewöhnlichen Hartasphalt teilweise löst, soll zum Benzolnachweis mit Cyclohexan gefällter Asphalt benutzt werden³.

Dracorubinreaktion⁴. Drachenblutharz ist in Benzol (freilich auch in Spiritus, Methylalkohol, Aceton, Äther und Terpentinöl) mit roter Farbe löslich, in Benzin unlöslich. Schüttelt man mit Drachenblut getränktes Papier (Dracorubinpapier der Chem. Fabrik Helfenberg) mit der zu untersuchenden Probe, so färbt sich diese bei Gegenwart aromatischer Verbindungen oder der anderen oben genannten Stoffe rot, bleibt dagegen bei reinem Benzin ungefärbt. Indische Benzine, welche auch unvermischt erhebliche Mengen von Benzol und seinen Homologen enthalten, auch Tetralin (S. 578), geben dementsprechend positive Dracorubinreaktion, sowie Färbung in Berührung mit Asphalt. Dekalin (S. 579) gibt die Dracorubinreaktion nicht.

Nachweis von Benzolvorlauf. Benzolvorlauf gibt sich durch die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff zu erkennen; s. S. 575.

β) Tetralin (s. S. 578) ist durch seinen charakteristischen Geruch im Verdunstungsrückstand, sowie in der bei etwa 204–210° siedenden Fraktion, ferner durch sein hohes spez. Gew. und seine hohe Refraktion nachzuweisen.

¹ Formánek: Chem.-Ztg. 52, 326, 346 (1928).

² G. Weiß: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27, Nr. 11, Beil. Mineralöle 3, 22 (1930).

³ M. Jakes: Chem.-Ztg. 47, 757 (1923).

⁴ Dieterich: Motorfahrer 1915, Nr. 8.

Es gibt ferner ebenso wie Terpentinöl, Cyclohexan, Cyclohexanol, Methylcyclohexan folgende Peroxydreaktion¹:

Schüttelt man das Benzin mit der halben Menge etwa 1%iger Stärkelösung unter Zusatz von etwa 5%iger Kaliumjodidlösung und säuert mit ganz verdünnter HCl schwach an, so färbt sich die untere Schicht bei Gegenwart von Tetralin hellblau bis tiefviolett. Bei Anwesenheit größerer Tetralinmengen tritt die Reaktion bereits vor dem Säurezusatz ein.

γ) Äthyläther. 5 ccm einer 1%igen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung werden mit 3—4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit etwa 5 ccm der niedrigst siedenden Benzinfraktion sowie 2 ccm 3%igem H_2O_2 geschüttelt. Bleibende Blaufärbung (Überchromsäure) deutet auf Gegenwart von Äther, während von Alkoholen herührende Blaufärbung in Grün und schließlich in Gelb übergeht.

21. Quantitative Zusammensetzung der Benzine.

a) Olefine.

α) Behandlung mit Schwefelsäure s. S. 212.

β) Halogenadditionsverfahren. Die Jodzahlmethoden der Fettanalyse (S. 771) sind bei Mineralölen nicht ohne weiteres anwendbar, da neben Addition auch Halogensubstitution eintritt. Nach Galle² soll aber folgende Modifikation der Jodzahl Schnellmethode von Margosches bei Mineralölen befriedigende Werte liefern:

In einem Jodzahlkolben werden etwa 0,1 g Benzin (genau gewogen) in 10 ccm Äther-Aceton (1:2) oder in 2 ccm Amylalkohol unter nachheriger Zugabe von 8 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 25 ccm 0,2-n alkoholischer Jodlösung und 200 ccm H_2O versetzt. Nach 5 min (vom Wasserzusatz ab gerechnet) wird das unverbrauchte Jod mit 0,1-n $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert. Berechnung der Jodzahl wie in der Fettanalyse (S. 770).

Auch Bestimmung der Rhodanzahl (S. 773) wurde neuerdings empfohlen³.

b) Aromatische Kohlenwasserstoffe.

α) Mit rauchender Schwefelsäure⁴ (s. auch S. 212). 25 ccm Benzin und 25 ccm Schwefelsäure (80 Vol. konz. Schwefelsäure und 20 Vol. rauchende Säure von 20% SO_3) werden 15 min in der Schüttelmaschine geschüttelt und mit konz. Schwefelsäure in ein Meßrohr übergespült. Die Abnahme der Benzinschicht entspricht dem Gehalt an aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Bei mehr als 13% Aromaten werden 40 ccm des Säuregemisches verwandt. Statt rauchender Schwefelsäure ist auch die Anwendung einer 30 g P_2O_5 in 100 ccm enthaltenden Schwefelsäure empfohlen worden⁵.

β) Durch Nitrierung⁶. Die Methode beruht auf der Überführung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in ihre Mononitroderivate und deren Löslichkeit in konz. Schwefelsäure.

¹ R. Hueter: Auto-Technik 1923, Nr. 3/4, 17.

² E. Galle: Erdöl u. Teer 7, 287 (1931); Ztschr. angew. Chem. 44, 474 (1931); Jahrbuch von den Kohlen und Mineralölen, Bd. 4, S. 110. 1932; E. Galle u. M. Böhm: Erdöl u. Teer 8, 76, 91 (1932).

³ G. Hugel u. Krassilchik: Chim. et Ind., März-Sonder-Nr. 23, 203 (1930).

⁴ Kraemer u. Böttcher: Verhandl. d. Ver. f. Gewerbefl. 1887, 637; Mühle u. Dietrich: Erdöl u. Teer 2, 572 (1926).

⁵ Kattwinkel: Brennstoff-Chem. 8, 353 (1927); Bandte: Erdöl u. Teer 4, 107, 131 (1928).

⁶ W. Heß: Ztschr. angew. Chem. 33, 147, 176 (1920); Erdöl u. Teer 2, 779 (1926); 3, 75 (1927).

In einem Kolben (Abb. 108) werden 60 ccm des zu prüfenden Benzins mit 200 ccm konz. Schwefelsäure (1,84) unter Kühlung mit Eiswasser 5—10 min geschüttelt und dann unter weiterer Kühlung aus dem Tropftrichter mit 50 g Nitriersäure unter kräftigem Umschütteln im Verlauf von 15—20 min versetzt. Die Temperatur soll im Verlauf der Nitrierung nicht über $+10^{\circ}$ steigen. Bei 30% aromatischen Kohlenwasserstoffen muß die Menge Nitriersäure vermehrt werden. Diese besteht aus 1 Teil Salpetersäure ($1,42 = 70\% \text{ HNO}_3$), die unter Erwärmen auf $40\text{--}45^{\circ}$ durch Luftdurchblasen von salpetriger Säure ganz befreit und hell ist, und 2 Teilen H_2SO_4 (1,84). Nach Beendigung der Einwirkung füllt man den Kolben bis zur obersten Marke mit konz. Schwefelsäure, setzt den eingeschlifften Stopfen auf, schüttelt $\frac{1}{4}$ min kräftig durch und läßt einige Stunden, am besten über Nacht stehen. Das abgelesene Volumen des nicht angegriffenen Öles, dessen Temperatur bei merklicher Abweichung von der Zimmertemperatur zu berücksichtigen ist, gibt, zuzüglich 1 ccm Korrektur für die in der konz. Schwefelsäure lösliche Menge unveränderter Kohlenwasserstoffe, deren Gesamtmenge, die Differenz gegenüber den angewandten 60 ccm die Menge aromatischer Kohlenwasserstoffe in 60 ccm an. Bei dieser Form der Versuchsausführung entstehen nur Mononitroderivate. Nimmt man stärkere Säuren, so bilden sich leicht Dinitroderivate, die in konz. Schwefelsäure weniger löslich sind.

Bei Crackbenzinen versagt die Methode.

γ) Mit Dimethylsulfat¹. Dimethylsulfat löst bei Zimmertemperatur die Aromaten und Olefine bedeutend leichter als die gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe. Bei etwa 20° lösen sich darin z. B. 100% Reinbenzol, 72% Amylen, 13,5% Cyclohexan, 5,5% Octan, 10% Normalbenzin. Die Löslichkeit wächst mit steigender Temperatur. Da die Dimethylsulfatzahl (Prozentgehalt an in Dimethylsulfat unter den nachfolgenden Bedingungen löslichen Anteilen) nur der Ausdruck einer einfachen partiellen Löslichkeit ist, gestattet sie keinen exakten Rückschluß auf den Gehalt an Aromaten²; immerhin gibt sie bei folgender Arbeitsweise am schnellsten Aufschluß über einen Gehalt an Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen³.

Bei etwa 20° füllt man in einen in 0,1 ccm geteilten Meßzylinder 15 ccm frisches Dimethylsulfat, überschichtet mit 10 ccm des Benzins und schüttelt durch. Die ermittelte Volumenabnahme der Benzinschicht, mit 10 multipliziert, ergibt die Dimethylsulfatzahl (Di). Aus dieser berechnet sich der ungefähre Gehalt an Aromaten unter Zugrundelegung einer mittleren Dimethylsulfatzahl von 12 für die zur Mischung verwendeten Straight-run-Benzine nach der Gleichung:

$$\text{Vol.-% Benzolkohlenwasserstoffe} = 100 \frac{(\text{Di} - 12)}{(100 - 12)} = 1,136 (\text{Di} - 12).$$

Bei Crackbenzinen mit einer mittleren Dimethylsulfatzahl von 16 würde die entsprechende Gleichung lauten:

$$\text{Vol.-% Benzolkohlenwasserstoffe} = 100 \frac{(\text{Di} - 16)}{(100 - 16)} = 1,190 (\text{Di} - 16).$$

Da bei höheren Gehalten an Aromaten die Dimethylsulfatlösung derselben auch mehr gesättigte Kohlenwasserstoffe löst, so verdünnt man entsprechend dem in einer Vorprobe ermittelten angenäherten Gehalt das Benzin mit so viel Normalbenzin, daß die Dimethylsulfatzahl der Mischung nicht mehr als etwa 40% beträgt. Unter Berücksichtigung des Gehaltes des Normalbenzins an in Dimethylsulfat löslichen Anteilen (etwa 10%) ist aus der Volumenverminderung

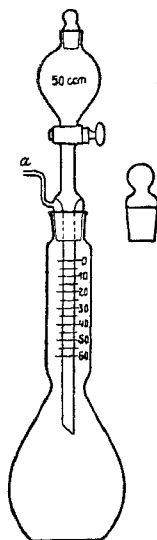


Abb. 108. Apparat zur Nitrierung nach Heß.

¹ Valenta: Chem.-Ztg. **30**, 266 (1906).

² Weller: Auto-Technik **17**, Nr. 3, 7 (1928).

³ G. Meyerheim u. Frank: Privatmitt.

der Benzinschicht der Gehalt an Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu berechnen.

An Stelle des außerordentlich giftigen Dimethylsulfats wurde die Verwendung des ungiftigen Diäthylsulfats vorgeschlagen, das besonders bei Verdünnung mit Petroleum gut mit der Dimethylsulfatprobe übereinstimmende Werte liefern soll¹. Nach Versuchen von G. Meyerheim ist jedoch bereits reines Normalbenzin in Diäthylsulfat zu 40 % löslich.

δ) Bestimmung der Aromaten in olefinfreien Benzin durch Feststellung der kritischen Lösungstemperatur in Anilin (englische Standardmethode) s. S. 186 u. 211.

c) Naphthene.

Die Ermittlung des Naphthengehalts von Benzin erfolgt nach Entfernung der Aromaten und Olefine durch Bestimmung des sog. Anilinpunktes; sie beruht darauf, daß die verschiedenen Kohlenwasserstoffe (Aromaten, Paraffine, Naphthene) sich erst oberhalb der kritischen Lösungstemperatur mit Anilin in jedem Verhältnis mischen lassen. Die kritische Lösungstemperatur liegt für die Aromaten sehr niedrig (unter 0°), für gesättigte Naphthene (soweit sie im Automobilbenzin vorkommen) dagegen zwischen 30 und 50°, durchschnittlich bei etwa 40°, und für die im Automobilbenzin enthaltenen gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe bei etwa 70°². In einem nur aus Paraffinen und Naphthen bestehenden Gemisch wird die kritische Lösungstemperatur ungefähr proportional dem Naphthengehalt gegenüber dem Wert für reine Paraffine (70°) erniedrigt, d. h. für jedes Prozent Naphthene um etwa 0,3°. Bei Zerlegung russischer Rohöle wurden für die reinen Paraffinkohlenwasserstoffe der einzelnen Destillatfraktionen folgende Anilinpunkte gefunden³:

Fraktion 60—95° bei 70°, 95—122° bei 70,3°, 122—150° bei 73,2°, 150 bis 200° bei 78,6°, 200—250° bei 85,8°, 250—300° bei 93°. In den einzelnen Fraktionen beträgt die Anilinpunktdepression für je 1 % Naphthene bei der Fraktion 60—95° 0,4°, bei der Fraktion 95—122° 0,3°, bei den höheren Fraktionen 0,2°.

Während für die Bestimmung des Aromatengehalts in den englischen Standardmethoden die Ermittlung der wirklichen kritischen Lösungstemperatur unter Variierung der Anilinmenge vorgeschrieben ist, begnügt man sich für die Bestimmung des Naphthengehalts mit der einfacheren Feststellung des „Anilinpunktes“, d. h. derjenigen Temperatur, bei welcher eine homogene Mischung aus gleichen Raumteilen Benzin und Anilin sich beim Abkühlen entmischt. Die wahre kritische Lösungstemperatur liegt etwas höher als der Anilinpunkt, nach Ssachanen und Wirabianz⁴ bei aromatenfreien Naphthen-Paraffingemischen aber nur um höchstens 0,3°.

Nach Tropsch und Šimek⁵ versagt die Anilinpunktmethode bei Mischungen mit mehr als 50 % Aromaten, während der Ammoniakpunkt (Lösung in flüssigem NH₃) brauchbar ist.

¹ Taylor: Ind. engin. Chem. **19**, 76 (1927).

² Über die Anilinpunkte der reinen Kohlenwasserstoffe s. Howes: Journ. I.P.T. **16**, 75 (1930).

³ Ssachanen u. Wirabianz: Petroleum **25**, 874 (1929).

⁴ Ssachanen u. Wirabianz: l. c. S. 870.

⁵ Tropsch u. Šimek: Mitt. Kohlenforschungsinstit. Prag **1931**, 62.

α) Bestimmung des Anilinpunktes¹. In einem 3—4 cm weiten Reagensglas, das mit Glasrührer und einem in 0,1⁰ geteilten Thermometer versehen ist, werden 10 ccm von ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen befreites Benzin und 10 ccm frisch destilliertes, wasserfreies Anilin im Wasserbad erwärmt. Nach Klarwerden der Lösung läßt man unter ständigem Rühren langsam abkühlen und ermittelt als Anilinpunkt diejenige Temperatur, bei welcher durch eintretende Trübung die Thermometerkugel unsichtbar wird. Durch Wiederholung des Anwärmens und Abkühlens läßt sich der Entmischungspunkt auf 0,1⁰ genau feststellen.

Um den Einfluß der Siedegrenzen auf den Anilinpunkt zu berücksichtigen, kann man den 50 %-Siedepunkt, d. h. denjenigen Grad, bis zu dem 50 Vol.-% des Benzins destillieren, heranziehen und den Gehalt an Naphthenen und Paraffinen in dem Rest unmittelbar aus dem Diagramm (Abb. 109) entnehmen².

β) Bestimmung der kritischen Lösungstemperatur nach der IPT-Vorschrift.

In England bestimmt man folgendermaßen den Aromatengehalt in olefinfreien Benzin aus der Veränderung der kritischen Lösungstemperatur des Benzins mit Anilin vor und nach der Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe³.

Zu 5 ccm Benzin, die sich in einem 25 mm weiten, mit Rührer und Thermometer (30—75⁰, in 0,2⁰ geteilt) versehenen Reagensglas befinden, gibt man zunächst 3 ccm frisch destilliertes Anilin aus einer kleinen Bürette, bestimmt die Entmischungstemperatur, wie unter Anilinpunkt beschrieben, und wiederholt diese Operation nach Zusatz von je 0,5 ccm Anilin so oft, bis man die höchste Entmischungstemperatur erreicht hat. Das gefundene Temperaturmaximum ist die kritische Lösungstemperatur. Die gleiche Bestimmung nimmt man mit dem von Aromaten befreiten Benzin (s. u.) vor. Aus der Differenz Δ^0 der kritischen Lösungstemperatur vor und nach Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe berechnet man den Gehalt an letzteren nach der Näherungsformel

$$x = 1,19 \cdot \Delta \text{ Gew.} - \%$$

Die Methode ist nur bei Abwesenheit von Olefinen und Antiklopfmitteln und nur bis zu einem Maximalgehalt von 20 % Aromaten anwendbar. Bei höherem Aromatengehalt muß man das ursprüngliche Benzin mit einer geeigneten Menge des gleichen, von Aromaten befreiten Benzins verdünnen.

Zur Entfernung der Aromaten wird das Benzin (50 ccm) dreimal je 15 min lang mit 98%iger Schwefelsäure (zuerst 100 ccm, dann zweimal je 50 ccm) ausgeschüttelt, die Säure mit Eiswasser ausgewaschen und das Benzin mindestens 6 h lang, besser über Nacht, mit CaCl_2 getrocknet.

¹ Tizard u. Marshall: Journ. Soc. chem. Ind. 40, 20 (1921); Ormandy u. Craven: Journ. I.P.T. 10, 101 (1924); Egloff u. Morrell: Ind. engin. Chem. 18, 354 (1926); Erdöl und Teer 2, 430 (1926).

² Garner: Journ. I.P.T. 14, 699 (1928).

³ I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., 1929. S. 19. British Standard Specifications for Motor and Aviation Spirit, herausgeg. von der British Engineering Standards Association, 2. Aufl. 1929.

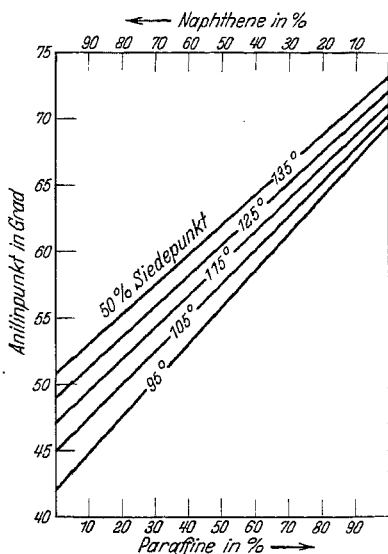


Abb. 109. Diagramm von Garner zur Berechnung des Naphthengehaltes aus Anilinpunkt und 50 %-Siedepunkt.

Die kritische Lösungstemperatur wird durch jedes Prozent Benzol um 1,19, Toluol um 1,20 und Xylol um 1,23° herabgesetzt, so daß man als mittleren Faktor 1,20 annehmen kann. Für verschiedene Erdölfractionen ergeben sich folgende, mit den Siedegrenzen ansteigenden mittleren Umrechnungsfaktoren für den Aromatengehalt¹:

Benzolfraction (60—95°)	. . . 1,15	Fraction (150—200°) 1,50
Toluolfraction (95—120°)	. . . 1,24	„ (200—250°) 1,65
Xylolfraction (122—150°)	. . . 1,30	„ (250—300°) 1,80

d) Systematischer Analysengang zur Bestimmung der aromatischen, ungesättigten, gesättigten aliphatischen und gesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffe.

Verfahren von Riesenfeld und Bandte².

Man verwendet für die Bestimmungen zweckmäßig 12—13 mm weite, 45—50 cm lange Eggertz-Röhren (in 0,1 cm geteilt, zylindrisch, einseitig zugeschmolzen, mit eingeschliffenen Stopfen) von 50 ccm Inhalt.

Methode 1, wird bei reinen Straight-run-Benzinen mit Kennziffer bis 123,5 (S. 195) sowie bei Mischungen derselben mit Motorenbenzol benutzt, die eine Dimethylsulfatzahl 25 und darunter zeigen.

α) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Olefine und ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe). 15 ccm Benzin werden bei 0° mit 30 ccm H₂SO₄ (bei Straight-run Mittel- und Schwerbenzinen 94%iger, bei Leichtbenzinen 92%iger, bei Crack- und Schwelbenzinen 85%iger Säure) behandelt. Man überschichtet die Säure vorsichtig mit der Benzinprobe, liest den Meniscus ab und schüttelt nach 15 min langem Verweilen des Röhrchens in Eis 10 min sehr vorsichtig unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung um. Die Abnahme der Benzinschicht, nach Stehen im Eis über Nacht (meist genügen 1—2 h) abgelesen, ergibt ein Maß für den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Statt der Schwefelsäuren verschiedener Konzentration kann man zum Ausschütteln der Olefine nach Kattwinkel³ auch für 10 ccm Benzin 30 ccm einer Lösung von 5 g Borsäure in 100 ccm konz. Schwefelsäure verwenden. Bei hohem Olefin- oder Aromatengehalt erhält man aber keine befriedigenden Ergebnisse.

β) Aromatische Kohlenwasserstoffe. 30 ccm 100%iger Schwefelsäure (Monohydrat) werden mit 15 ccm Benzin vorsichtig überschichtet und umgeschwenkt. Hierauf stellt man das Röhrchen in ein 40—50° warmes Wasserbad, schüttelt 5—10 min lang, kühlt unter der Wasserleitung ab und liest die Volumenverminderung der Benzinschicht nach Stehen über Nacht ab; meist genügt auch hier 1—2 std. Absitzenlassen. Statt auf 40—50° zu erhitzen, kann man auf 3 Teile Säure 1 Teil Benzin verwenden. Die Volumenverminderung der Benzinschicht ergibt die Summe der aromatischen + ungesättigten Kohlenwasserstoffe; die Differenz β—α zeigt den Gehalt an Aromaten an. Bei Schwel- und Crackbenzinen ist das Erwärmen auf 40—50° vor der Reaktion nicht angebracht, da hierbei leicht Paraffinkohlenwasserstoffe mit tertiären Kohlenstoffatomen mit angegriffen werden.

γ) Naphthene. Der bei der Behandlung mit 100%iger Schwefelsäure hinterbliebene Benzinrest wird mit Lauge und Wasser gewaschen und dann 1 h über CaCl₂ getrocknet. Von dem so vorbehandelten Produkt wird nach S. 211 der Anilinpunkt bestimmt. Die Differenz des gefundenen Anilinpunktes gegenüber 70° C, dividiert durch 0,3, ergibt annähernd den Prozentgehalt an Naphthenen im Rest; dieser wird prozentual auf das Ausgangsmaterial umgerechnet.

¹ Ssachanen u. Wirabianz: *Petroleum* 25, 873 (1929).

² Riesenfeld u. Bandte: *Erdöl u. Teer* 2, 491, 587, 715, 829 (1926); 3, 139 (1927); *Auto-Technik* 16, Nr. 16, 7 (1927); Bandte: *Erdöl u. Teer* 4, 107, 131 (1928).

³ Kattwinkel: *Brennstoff-Chem.* 8, 353 (1927); Bandte: *Erdöl u. Teer* 4, 107, 131 (1928).

δ) Paraffine. Subtrahiert man die Summe der Prozente ungesättigter, aromatischer und naphthenischer Kohlenwasserstoffe von 100%, so erhält man den Prozentgehalt an Paraffinen.

Methode 2, wird bei Straight-run-Benzinen mit Kennziffer über 123,5 und bei deren Mischungen mit Motorenbenzol mit Kennziffer über 123,5 oder bei einer Dimethylsulfatzahl von 25—50 sowie bei Schwel- und Crackbenzinen benutzt. Die nachfolgend von Ch. C. Towne¹ angegebene Arbeitsweise ist nach Bandte² mit kleineren Mengen und schneller auszuführen als die entsprechenden von Riesenfeld und Bandte ausgearbeiteten Methoden. Der Vorteil der Arbeitsweise von Towne beruht darin, daß außer der Bildung von Alkyl-Schwefelsäureestern und Polymerisation von Olefinen auch die Bildung von alkylierten Aromaten durch Kondensation von Aromaten und Olefinen berücksichtigt wird.

150 ccm eisgekühlter 93%iger Schwefelsäure werden mit 50 ccm Benzin überschichtet und 1 min lang geschüttelt. Nach Stehen über Nacht wird der Säureteer abgezogen und der Benzinrückstand gemessen. Die Volumdifferenz sei $U_1\%$ (in H_2SO_4 lösliche ungesättigte Kohlenwasserstoffe).

Man destilliert 100 ccm Benzin nach Engler-Ubbelohde (S. 161) und stellt die Temperatur fest, bei der 95° abdestilliert sind. Der Kolbenrückstand betrage a Vol.-%.

Nunmehr schüttelt man 300 ccm eisgekühlte 98%ige Schwefelsäure mit 100 ccm Benzin 30 min lang, zieht nach Stehen über Nacht den Säureteer ab und mißt die gesamte Volumenabnahme (Aromaten + ungesättigte Kohlenwasserstoffe = $A + U_1$ Vol.-%). Der hierbei verbleibende Benzinrückstand wird bis zur selben Temperatur, wie vorher das Original-Benzin, destilliert und der Kolbenrückstand (b Vol.-%) gemessen. Dann ist $b - a = U_2$ Vol.-% die Menge der polymerisierten ungesättigten Kohlenwasserstoffe, $U_1 + U_2$ die Gesamtmenge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe und $A = (A + U_1) - U_1$ die Menge der Aromaten. In dem mit 98%iger Schwefelsäure behandelten und destillierten Benzin werden Naphthene und Paraffine wie bei Methode 1 ermittelt.

Verfahren von Faragher, Morrell und Levine³.

Diese in Amerika eingeführte Methode ist für Straight-run- und für Crackbenzine anwendbar; sie beruht auf der Abscheidung der Summe der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe mit 91- und 98%iger Schwefelsäure und auf Entfernung der Olefine in einer zweiten Probe mittels Schwefelchlorür⁴ und Isolierung der Aromaten durch Nitrierung.

Man destilliert 100 ccm Benzin in üblicher Weise und bestimmt die Siedeschlußtemperatur. Dann schüttelt man 100 ccm Benzin im Scheidetrichter mit 300 ccm 91%iger Schwefelsäure 30 min lang aus. Die Säure wird innerhalb 10 min in Portionen von je 50 ccm zugesetzt und nach jedesmaliger Zugabe unter Kühlung geschüttelt. Nach 1 std. Stehen zieht man die Hauptmenge des Säureteers, nach einer weiteren Stunde den Rest desselben ab und bestimmt im Meßzylinder das Volumen des Restbenzins (V_1). Volumenabnahme L_1 . Das Restbenzin wird aus einem 200-ccm-Kurzhalskolben mit aufgesetzter 15-cm-Hempelkolonne, welche 10 cm hoch mit Raschigringen gefüllt ist, mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen pro Sekunde bis 5° über die ursprüngliche Siedeschlußtemperatur destilliert, wobei man den vorher benutzten Meßzylinder als Auffanggefäß benutzt. Das Volumen des Destillats zuzüglich 0,5 ccm (als Verlust in der Apparatur) wird als V_2 bezeichnet. Dann sind als polymerisierte Olefine (bezogen auf Ausgangsmaterial) vorhanden:

$$L_2 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot V_1}{V_2}.$$

¹ Ch. C. Towne: Journ. I.P.T. 17, 134 (1931).

² Bandte: Erdöl u. Teer 7, 576 (1931).

³ Faragher, Morrell u. Levine: Ind. engin. Chem., Anal. Ed. 2, 18 (1930).

⁴ Über die theoretischen Grundlagen des Schwefelchlorürverfahrens vgl. auch S. 520.

Die Menge des Restes (Paraffine, Aromaten und Naphthene) beträgt dann

$$UO = 100 - (L_1 + L_2)\%$$

des Ausgangsmaterials.

Eine gemessene Menge V_3 dieses Restes wird in einem Scheidetrichter mit dem dreifachen Volumen 98%iger Schwefelsäure in gleicher Weise behandelt, wie oben für die Behandlung mit 91%iger Säure angegeben. Der Verlust sei l_3 . Auf die ursprünglich angewandte Menge (100 ccm) beträgt dieser Verlust $L_3 = l_3 \cdot UO/V_3\%$. Die Summe (S) der ungesättigten (U) und der aromatischen (A) Kohlenwasserstoffe ist dann $S = U + A = L_1 + L_2 + L_3$.

Entfernung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe. In einem 500-ccm-Kurzhalskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler werden 100 ccm Benzin tropfenweise durch den Kühler mit 30 ccm Schwefelchlorür versetzt und nach Stehen über Nacht in einen Scheidetrichter übergeführt, darin durch Zugabe von Eis gekühlt, 2—3mal mit 10%iger Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Das Benzin wird mit CaCl_2 getrocknet, filtriert und dann zunächst bei Atmosphärendruck bis etwa 120° destilliert. Nach dem Abkühlen auf 30° wird im Vakuum weiter destilliert, bis infolge Zersetzung der Schwefelchlorür-Additionsprodukte rote oder dunkelbraune Dämpfe auftreten, der Druck plötzlich steigt oder die Temperatur fällt. Das Destillat enthält dann weniger als 1% Olefine, die durch Ermittlung der Bromzahl (S. 333) bestimmt und in Rechnung gestellt werden können.

Bestimmung der Aromaten. Man temperiert etwa 20 ccm des von den Olefinen befreiten Benzins in einem Nitrierrohr im Thermostaten 5 min auf 25° , liest das Volumen genau ab und gibt 50 ccm eines Säuregemisches aus 25 Gew.-% HNO_3 , 58 Gew.-% H_2SO_4 und 17% Wasser hinzu. Dann schüttelt man 1 min unter Abkühlung durch fließendes Wasser und 9 min bei Zimmertemperatur, zieht nach $\frac{1}{2}$ h die Säure ab, schüttelt das Benzin mit 50 ccm 95%iger Schwefelsäure noch 1 min, zieht die Säure wieder ab und liest nach 1 std. Verweilen des Rohres im Thermostaten das Benzinvolumen ab. Von der Volumenabnahme, die dem Aromatengehalt entspricht, werden 0,62% (absolut) für die in der konz. Schwefelsäure gelösten, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffe abgezogen.

Verfahren von Manning und Shepherd¹

eignet sich besonders zur Untersuchung von Steinkohlenschwefelprodukten und von Benzin, welche reich an aromatischen Anteilen sind (z. B. indisches Erdölbenzin). Man verdampft das Benzin im Luftstrom und absorbiert die Aromaten (bei Abwesenheit von Olefinen) in Ag_2SO_4 enthaltender H_2SO_4 ; bei Gegenwart ungesättigter Kohlenwasserstoffe absorbiert man dieselben zusammen mit den Aromaten in KNO_3 -haltiger H_2SO_4 und isoliert daraus die aromatischen Kohlenwasserstoffe in Form ihrer Nitroverbindungen.

22. Schmierölzusätze im Kraftstoff.

(Obenschmierung.)

Da bei dicht schließenden Kolbenringen der Totraum des Zylinders mit den Ein- und Auslaßventilen bis zum obersten Kolbenring gewöhnlich ohne Schmierung ist, hat man diesem Übelstand durch geringe Zusätze von sog. Obenschmiermitteln zum Kraftstoff abzuhelfen versucht. Erstere gelangen bei der Verstäubung im Vergaser in feiner Nebelform in den oberen Teil des Zylinders, wo dann der Kraftstoff verbrennt, bleiben in der Hauptsache unverbrannt und überziehen die Ventilschäfte, Zylinder und Kolben mit einem dünnen Ölfilm. Hierdurch wird das Festsetzen der Ventile vermieden. Die im Handel befindlichen Obenschmiermittel sind gewöhnlich

¹ Manning u. Shepherd: Dep. of Scientific and Ind. Research, Fuel Research, Technical Paper Nr. 28. London 1930. Journ. chem. Soc. London 1929, 1014.

gut raffinierte, reine Mineralschmieröle oder gefettete Schmieröle; Produkte, welche Bestandteile des Kienteers enthalten, sind ungeeignet, da sie zum Festbrennen der Ventile Anlaß geben können. Zusätze von $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ % gewöhnlichen dünnflüssigen Autoschmieröls oder Spindelöls zum Kraftstoff ergeben ebenfalls gute Obenschmierung.

Durch den Zusatz von Schmieröl wird die Klopfestigkeit des Benzins um etwa $\frac{1}{2}$ –1 Octanzahl (s. S. 222) herabgesetzt¹.

Bei der Siedeanalyse geben sich die öligen Obenschmiermittel ebenso wie andere Zusätze, z. B. Naphthalin und Monochlornaphthalin, wenn man wie üblich nur 100 ccm des Kraftstoffs destilliert, nicht ohne weiteres zu erkennen. Erst beim Destillieren größerer Mengen (1 l und mehr) bleiben sie in solcher Menge im Rückstand, daß sie identifiziert werden können.

23. Nachweis und Bestimmung von Antiklopfmitteln.

Eisenpentacarbonyl.

Nachweis. Unter Einwirkung des Sonnenlichts oder des Lichtes einer Quarzlampe setzt das Benzin bei Anwesenheit von Eisencarbonyl nach einiger Zeit einen feinpulverigen Niederschlag von Eisennonacarbonyl ab. Außerdem ist das Eisen im salpetersauren (konz. HNO_3) Auszug des Benzins in üblicher Weise nachzuweisen. Die Ausflockung des Eisens durch die Bestrahlung wird verhindert², wenn das Benzin Naphthensäure, Fett- oder Harzsäure oder Fette enthält. In solchem Falle setzt man eine alkoholische Gerbsäure- oder Gallussäurelösung zu, woraufhin sich das Eisen durch blaue bis blauschwarze Färbung sofort oder nach der Belichtung zu erkennen gibt.

Quantitative Bestimmung³ ist kaum erforderlich, da Eisencarbonyl enthaltende Benzine zur Zeit nicht mehr im Handel sind.

Tetraäthylblei.

Nachweis. Man setzt eine kleine Probe Benzin dem Licht einer Quarzlampe aus. Nach etwa 1–2 min tritt Trübung, dann Ausflockung und endlich Bildung eines voluminösen weißen Niederschlages auf, der sich in Essigsäure leicht löst und mit Kaliumchromatlösung durch Ausfallen von gelbem Bleichromat identifiziert werden kann.

Oder: Ein Stückchen Filtrierpapier wird mit Benzin befeuchtet und in direktem Sonnenlicht oder im Licht einer Quarzlampe getrocknet. Auf das Papier läßt man Schwefelammonlösung einwirken, oder man behandelt es nach Befeuchten mit verdünnter Essigsäure mit H_2S bzw. mit einer KJ-Lösung. Eine kräftige Färbung zeigt die Bleiverbindung an⁴.

Quantitative Bestimmung⁵. 100 ccm Benzin werden mit einer 30%igen Lösung von Brom in CCl_4 bis zur bleibenden Braunfärbung versetzt. Der Niederschlag wird sofort auf einem Glasfiltertiegel abfiltriert, mit Petroläther ausgewaschen und dann durch Auskochen mit Salpetersäure zersetzt. Die Lösung wird auf etwa 3 ccm eingedampft, mit Ammoniak neutralisiert und dann mit 5 ccm 50%iger Essigsäure und mit 40 ccm einer 5%igen Kaliumbichromatlösung versetzt. Man erhitzt die Lösung bis zum Sieden und hält etwa 5 min unter Rühren in der Wärme. Die Lösung einigem Stehen wird der Niederschlag (Bleichromat) abfiltriert, bei 105° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Berechnung: 1 g PbCrO_4 (Mol.-Gew. 323,2) entspricht zufällig genau 1 g $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ (Mol.-Gew. 323,4).

¹ H. R. Stacey: S.A.E.-Journ. **29**, 57 (1931).

² H. Kiemstedt: Erdöl u. Teer **8**, 253 (1932).

³ Wa. Ostwald: Automobiltechnisches Handbuch, 13. Aufl., 1931. S. 223.

⁴ Kiemstedt: Ztschr. angew. Chem. **42**, 1107 (1929).

⁵ Edgar u. Calingaert: Ind. engin. Chem., Anal. Ed. **1**, 221 (1929).

Andere Antiklopfmittel.

Auf andere Antiklopfmittel, wie aromatische Amine, Anilin, Toluidin, Xylidin, prüft man durch Ausschütteln des Benzins mit verdünnter Schwefelsäure, Alkalischnachen der sauren Schicht und Ausäthern der in Freiheit gesetzten Amine. Näheres s. S. 486. Phenole, die dem Benzin gelegentlich als Stabilisatoren zur Verlangsamung der Gumbildung (S. 220) bzw. zur Erhöhung der Lagerbeständigkeit zugesetzt werden, entzieht man dem Benzin durch Ausschütteln mit 10%iger Natronlauge, Ansäuern der Laugenlösung und Ausäthern. Will man nur qualitativ auf Phenole prüfen, so kann man die Laugenschicht unmittelbar mit Diazobenzolchlorid prüfen (s. S. 329).

24. Schwefelverbindungen.

Benzine können Schwefel in freier Form, als H_2S , als Mercaptan, als Alkyldi- oder -polysulfid und schließlich in indifferenter Form als Thioäther oder Thiophenverbindung enthalten.

Diese Schwefelverbindungen können in verschiedener Weise Korrosionen veranlassen: Bei der Destillation und Cracking Korrosion der Heizröhren, Kessel und Kondensatoren¹ durch vorhandenen oder entstehenden Schwefelwasserstoff, bei der Aufbewahrung und beim Motorbetrieb Korrosion der Aufbewahrungsgefäße und Brennstoffleitungen und besonders der aus Kupfer oder Kupferlegierungen hergestellten Teile des Motors durch freien oder „aktiven“ Schwefel, d. h. im Benzin gelösten oder nur sehr labil gebundenen, vielleicht auch als Mercaptan, Sulfosäure, Ester od. dgl. vorliegenden Schwefel², bei der Verbrennung Korrosion im nicht genügend erwärmten Kurbelgehäuse, bzw. in den Zylindern und Auspuffleitungen durch die entstehende schweflige, bzw. Schwefelsäure.

Schon ein Gehalt von wenigen mg „aktivem“ Schwefel in 100 cem Kraftstoff kann Korrosionen bewirken. Unabhängig von den besonderen Prüfungen auf aktiven Schwefel, H_2S und Mercaptane (Korrosionsprüfung, s. S. 217, und Doctor-Test, s. S. 217) wird für Motorenbenzin allgemein nicht mehr als 0,1%, in England³ 0,15% Gesamtschwefel zugelassen (vgl. Tab. 45 u. 46, S. 186 u. 187, obgleich auch merklich schwefelreichere Treibstoffe ohne Beobachtung einer Korrosion benutzt werden können⁴.

a) Bestimmung des Gesamtschwefels

erfolgt bei Benzin durch Lampenverbrennung, S. 104, oder nach ter Meulen-Heslinga (Modifikation Sielisch und Sandke, S. 100, bzw. Grote und Krekeler, S. 102).

¹ Kendall u. Speller: Ind. engin. Chem. **23**, 740 (1931); H. Kiemstedt: Petroleum **28**, Nr. 28, 1 (1932).

² Garner u. Evans: Journ. I.P.T. **17**, 451 (1931).

³ Thornycroft u. Ferguson: ebenda **18**, 329 (1932).

⁴ Boyd: Nat. Petrol. News **18**, Nr. 27, 41 (1926); Egloff, Lowry u. Truesdell: ebenda **22**, Nr. 24, 41 (1930); Petroleum **26**, 919 (1930). Nach H. C. Mougey: Ind. engin. Chem. **20**, 18 (1928), sind > 0,1 bis 0,3% S nur dann schädlich, wenn die Kondensation von Wasser im Kurbelgehäuse nicht durch geeignete Ventilation verhindert wird. Nach Egloff und Lowry jr.: ebenda S. 839, C. **1929**, II, 372, besteht Korrosionsgefahr durch > 0,1% S nur bei Temperaturen unter 0°, ist aber auch dann zu vermeiden. Für „Sommergasolin“ (fast 71% des gesamten Verbrauchs) könnte ein höherer Schwefelgehalt (bis 0,6%) zugelassen werden.

b) Nachweis des aktiven Schwefels.

α) Kupferstreifenmethode. Ein blankgeschmiregelter Kupferblechstreifen ($7,5 \times 1$ cm) wird in einem mit 10 ccm Benzin gefüllten Reagensglas, das mit einem eingekerbten Kork verschlossen ist, im Thermostaten bei 50° 3 h belassen; hierauf wird seine Farbe mit der eines frisch polierten Kupferstreifens verglichen. Dunkel-färbung (oft irisierend) deutet auf freien Schwefel oder korrodierende Schwefelverbindungen.

Schon Tausendstelprozente Schwefel geben oft starken dunklen Belag des Kupfers, so daß die Probe als zu empfindlich gilt; außerdem können Peroxyde, die ähnliche Verfärbungen des Kupfers ergeben, aktiven Schwefel vortäuschen.

β) Kupferschalenmethode¹. 100 ccm Benzin werden in einer frisch (mechanisch) polierten halbkugeligen 9 cm breiten Kupferschale auf lebhaft siedendem Wasserbade, dessen Dampf die Schale bis zur Höhe des Benzinspiegels umspülen soll, verdunstet. Elementarer Schwefel oder korrodierende Schwefelverbindungen färben den Boden der Schale grau oder schwarz. Unerwünschte harzbildende Bestandteile des Benzins hinterlassen wägbare Mengen von Harz (s. S. 220). In ähnlicher Weise gibt sich ein Gehalt an sauren Rückständen zu erkennen.

c) Quantitative Bestimmung des aktiven Schwefels²:

In einem 250-ccm-Rundkolben mit Rückflußkühler werden 100 ccm Benzin mit 0,5 g Kupferbronzepulver („Kahlbaum“) 1— $1\frac{1}{2}$ h gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Kraftstoff durch ein quantitatives Filter dekantiert, die Kupferbronze mit Petroläther nachgewaschen und Kolben und Filter mit Bronze und Sulfiden im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Das Filter wird in den Kolben gebracht, mit 40—50 ccm Wasser und einem Überschuß Brom behandelt, bis die Bronze und die Sulfide gelöst sind, mit 2—3 ccm konz. Salzsäure versetzt und in ein 400-ccm-Becherglas filtriert. Die Lösung wird dann in der Hitze in üblicher Weise mit Bariumchlorid gefällt. Zur Feststellung eines etwaigen Gehalts der Kupferbronze an Schwefelverbindungen wird ein Blindversuch ausgeführt. Die Genauigkeit der Methode soll $\pm 0,1$ mg Schwefel in 100 ccm Benzin betragen. Kraftstoffe mit weniger als 0,5 mg freiem Schwefel in 100 ccm gelten als nicht korrodierend, solche mit Schwefelgehalt von 0,5—1 mg als verhältnismäßig gut; Benzine mit mehr als 1 mg aktivem Schwefel gelten als bedenklich.

d) Nachweis von H_2S und Mercaptanen (Doctor-Test)³.

Man versetzt eine Lösung von 125 g NaOH in 1 l H_2O mit 60 g PbO und rührt die Mischung 6 h lang bei 65 — 80° C (150 — 175° F) mittels eines Luftstromes. Die auf Zimmertemperatur abgekühlte Flüssigkeit bringt man durch Nachfüllen von Wasser wieder auf das Anfangsvolumen, trennt sie vom ungelösten PbO durch Dekantieren oder Filtrieren über Asbest und bewahrt die klare Natriumplumbitlösung unter Luftabschluß auf.

In einem 30 mm weiten zylindrischen Prüfglas (4 Unzen-Probeflasche) schüttelt man 10 ccm Benzin mit 5 ccm Plumbitlösung 15 sec lang kräftig durch, gibt dann 20—25 mg feingemahlene, durch ein Sieb von 100—200 Maschen pro Zoll passierte Schwefelblumen zu, schüttelt nochmals 15 sec und läßt absitzen. Der gesamte zugesetzte Schwefel soll dann in der Grenzfläche zwischen Benzin und Plumbitlösung schwimmen. Verfärbung des Benzins oder der Schwefelhaut zeigt positiven Ausfall des Doctor-Tests an, das Benzin gilt als „sauer“. Unveränderte Farbe des Benzins sowie glänzend gelbe Farbe der Schwefelhaut oder allenfalls schwach graue Verfärbung oder schwarze Fleckung der letzteren bedeuten negativen Ausfall der Probe, das Benzin wird als „süß“ bezeichnet.

¹ U. S. Government, Methode 530.1; Bureau of Mines, Technical Paper Nr. 323 B, S. 96, 1927.

² Kattwinkel: Brennstoff-Chem. 8, 259 (1927); Garner u. Evans: Journ. I.P.T. 17, 451 (1931).

³ U. S. Government Specification usw., Methode 520.3; Technical Paper Nr. 323 B, S. 96, Washington 1927, in Einzelheiten genauer beschrieben nach Nat. Petrol. News 22, Heft 35, 40 (1930).

Der Probe liegt folgender Reaktionsverlauf zugrunde: H_2S reagiert mit Natriumplumbit unmittelbar unter PbS -Bildung; Mercaptane RSH geben mit Natriumplumbit zunächst neutrale und basische Bleimercaptide $\text{Pb}(\text{SR})_2$ und $\text{Pb} < \begin{smallmatrix} \text{SR} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, die ihrerseits mit dem nachträglich zugesetzten Schwefel PbS und $(\text{RS})_2$ (Disulfid), sowie eine Reihe komplizierterer Verbindungen der Typen $\text{Pb}_2\text{S}(\text{SR})_2$, $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{S}_3$ und $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{S}_4$ bilden¹. Gemäß diesem Reaktionsschema fällt die Probe bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff, Mercaptanen u. dgl. positiv aus, freier Schwefel allein gibt dagegen negative Reaktion. Zu den sauren Ölen gehören besonders Texasöle, die beim Aufbewahren und Verarbeiten starke Korrosionsschäden ergeben².

Durch Peroxyde können ähnliche Dunkelfärbungen und Fällungen wie durch Schwefel hervorgerufen werden³. Der Niederschlag von PbO_2 bleibt aber bei längerem Stehen braun, während PbS allmählich ganz schwarz wird.

e) Quantitative Bestimmung der verschiedenen Arten von Schwefelverbindungen⁴.

α) Schwefelwasserstoff. H_2S wird durch Fällung mit einer schwach sauren CdCl_2 -Lösung (10 g Cadmiumchlorid, 100 ccm Wasser, 1 ccm konz. Salzsäure) als CdS bestimmt.

β) Elementarer Schwefel. Durch Behandlung des Filtrats von α mit metallischem Quecksilber wird der freie Schwefel als Quecksilbersulfid gefällt, die Gesamtschwefelbestimmung vor und nach der Quecksilberbehandlung ergibt als Differenz den Gehalt an elementarem Schwefel.

γ) Mercaptane. Die nach α und β von H_2S und freiem Schwefel befreite Probe wird in Benzollösung mit alkoholischer Natriumplumbitlösung behandelt. Die gebildeten Bleimercaptide lösen sich in Alkohol. Schwefelbestimmung im Öl vor und nach der Behandlung mit Natriumplumbit ergibt als Differenz den Gehalt an in Mercaptanen gebundenem Schwefel. Oder man behandelt die nach α und β vorbehandelte Probe in Benzollösung mit basischem Bleiacetat. Die gebildeten Bleimercaptide werden mit gemessener Menge 0,1-n H_2SO_4 zersetzt; von ausgefallenem Bleisulfat wird abfiltriert und der Rest der freien Säure mit Lauge zurücktitriert. Aus der verbliebenen Säuremenge kann der Gehalt an Mercaptanschwefel errechnet werden (1 ccm 0,1-n $\text{H}_2\text{SO}_4 = 3,2 \text{ mg S}$).

δ) Disulfide. Das von α , β und γ befreite Benzin wird am Rückflußkühler mit Zink und Salzsäure erhitzt, wodurch die Disulfide zu Mercaptanen reduziert werden, welche man nach γ entfernt. Schwefelbestimmung vor und nach dieser Behandlung ergibt als Differenz den als Disulfid vorliegenden Schwefelgehalt.

ϵ) Sulfide. Das von α , β , γ und δ befreite Benzin wird mit Mercuronitrat behandelt, hierdurch werden die Sulfide gefällt. Die Differenz zwischen dem Schwefelgehalt vor und nach dieser Behandlung ergibt den Gehalt an Sulfid-Schwefel.

ζ) Der nach der Fällung mit Mercuronitrat noch im Benzin verbliebene Schwefel liegt in Form indifferenten Schwefelverbindungen (Thiophen u. dgl.) vor.

25. Korrodierende Bestandteile⁵]

Alle Teile des Motors, die dauernd oder zeitweise mit Kraftstoffen in Berührung kommen, wie Kraftstoffbehälter, Rohrleitungen, Vergaser, Wasser-

¹ Ott u. Reid: Ind. engin. Chem. **22**, 878 (1930); A. Lachman: ebenda **23**, 354 (1931).

² Siehe auch Mead: Oil Gas Journ. **26**, Nr. 29, 35 (1927); Egloff u. Morrell: ebenda **26**, Nr. 29, 80; Nr. 30, 34 (1927).

³ Brooks: Journ. Ind. engin. Chem. **16**, 588 (1924).

⁴ Faragher, Morrell u. Monroe: Ind. engin. Chem. **19**, 1281 (1927).

⁵ Über den korrodierenden Einfluß von aktivem Schwefel und Schwefelverbindungen s. den vorangehenden Abschnitt.

abscheider, können durch Einwirkung der Betriebsstoffe, und zwar — von den obenerwähnten Schwefelverbindungen abgesehen — durch organische Säuren oder Wasser (besonders bei alkoholhaltigen Kraftstoffen) korrodiert werden. Die Korrosionsprodukte setzen sich im Wasserabscheider oder an den Wandungen fest; gelangen sie in den Vergaser, so können sie durch Verstopfung desselben schwere Störungen veranlassen. Da die im Kurbelgehäuse des Motors befindlichen Schmieröle nie ganz säurefrei sind, ist häufig ein Anfressen der Kurbelwelle und Gehäuse zu beobachten, während bei guter Ventilation der Gehäuse diese Erscheinungen nicht so stark auftreten¹.

Die bei Alkohol-Benzin- oder Benzolmischungen früher beobachteten Korrosionen² sind auf den Wassergehalt des verwendeten Spiritus zurückzuführen; bei Verwendung von absolutem Alkohol, bei dem auch die Gefahr von Entmischungen fortfällt, treten keine Korrosionen auf. Man nimmt an, daß das Wasser im Spiritus vorhandenes Methyl- oder Äthylacetat verseift und die gebildete Essigsäure die Metalle angreift.

Bringt man die Kraftstoffe in weiten Reagensgläsern mit den verschiedenen in Frage kommenden Metallen in Berührung³, z. B. Stahl, Kupfer, Messing, Aluminium und Duraluminium in Blechen von 30×75 mm, während ein durch den Stopfen geführtes beiderseits offenes Glasrohr für Luftzutritt sorgt, so zeigt sich, daß nach 10 Monaten Benzin und Benzol keine Korrosionserscheinungen hervorrufen. Alkoholhaltige, nicht ganz wasserfreie Kraftstoffe dagegen bringen Stahl zum Rosten, erzeugen auf Kupfer eine schwarze abplatzende Haut und bilden bei Aluminium und Duraluminium dicke Gallerten.

Bei Berührung verschiedener Metalle miteinander treten Korrosionserscheinungen in verstärktem Maße auf. Nietet man z. B. Aluminium- und Duraluminiumbleche mit Nieten von Kupfer oder Messing und prüft sie in der vorstehend beschriebenen Weise, so zeigen sich bereits nach 24 h um die Niete herum Korrosionserscheinungen, die sich bei 6monatigem Lagern verstärken, während die Kraftstoffe, die nach 24 h nicht korrodierend gewirkt hatten, auch nach 6 Monaten noch einwandfrei waren.

Die einfache Korrosionsprüfung durch Abdampfen des Kraftstoffes aus einer Kupferschale s. S. 217.

26. Rückstandsbildung und Verharzungsfähigkeit.

(Gum-Test.)

Während bei Straight-run-Benzinen im Betriebe störende Ablagerungen von Rückständen selten vorkommen, veranlassen Crackbenzine oder deren Mischungen mit Straight-run-Benzinen gelegentlich braune, firnisartige Ablagerungen im Vorratsgefäß, Vergaser, in den Rohrleitungen und an den Ansaugventilen. Die besonders bei ungenügend raffinierten Kraftstoffen auftretenden Rückstände sind zuweilen harzartig, manchmal ölig, gelegentlich auch krystallinisch (z. B. naphthalinhaltig aus schlecht fraktioniertem Motorenbenzol). Die infolge dieser Rückstandsbildung auftretenden Ventilverpichungen können unter Umständen die Beweglichkeit der Ventile stark behindern.

¹ Merton: Ind. engin. Chem. **19**, 312 (1927).

² v. Keußler: Auto-Technik **16**, Nr. 1, 11; Nr. 6, 18 (1927).

³ Schmidt: ebenda **16**, Nr. 15, 7 (1927).

Die Verharzung von Crackbenzinen ist nicht allein auf Polymerisation der Diene zurückzuführen¹; es handelt sich in der Hauptsache um eine Luft-oxydation mit zum Teil peroxydisch gebundenem Sauerstoff. Diolefine, vornehmlich solche mit konjugierten Doppelbindungen², neigen besonders stark zu dieser Autoxydation. In den gum-Rückständen wurden Aldehyde nachgewiesen, die offenbar aus Peroxyden durch Feuchtigkeit gebildet worden waren.

Zum Nachweis der Peroxyde³ werden 50 g Ferrosulfat, 50 g Ammonium-rhodanid und 50 ccm H_2SO_4 in 5 l H_2O und 5 l Aceton gelöst und nach Zugabe von 10 g Eisendraht die Luft in der Flasche oberhalb der Lösung durch Wasserstoff ersetzt; man läßt einige Tage stehen, bis die rote Farbe verschwunden ist. 50 ccm dieser Lösung und 10 ccm Kraftstoff werden 5 min geschüttelt. Falls Peroxyd zugegen ist, bildet sich Ferrirhodanid, das mit 0,01-n Titanchlorid titriert wird⁴. Das Resultat wird in Grammäquivalenten aktivem Sauerstoff für 1000 l Kraftstoff ausgedrückt.

Als Stabilisatoren zur Verringerung der Gumbildung haben sich Phenole mit Amino- und Äthylgruppen oder mehrwertige Phenole bewährt⁵.

Die verschiedenen, zur Bestimmung der harzartigen Stoffe in Treibmitteln vorgeschlagenen Verfahren liefern untereinander nicht vergleichbare Werte. Wenn in Abwesenheit von Luftsauerstoff und Katalysatoren (Metallen) gearbeitet wird, werden nur oder fast nur die in den Treibmitteln bereits vorhandenen harzartigen Stoffe bestimmt. Bei anderen Verfahren, z. B. der Kupferschalenmethode und den Blasenmethoden, werden noch mehr oder weniger große Mengen harzartiger Stoffe erfaßt, welche sich erst bei der Prüfung neu bilden.

a) Kupferschalenmethode s. S. 217.

b) Abdampftest⁶. 100 ccm Benzin werden in einer Glas- oder Quarzschale auf dem Wasserbad vorsichtig abgedampft. Der bei stark siedendem Bad verbleibende Rückstand wird im Trockenschrank bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ein Rückstand von 15 mg gilt als noch zulässig.

Eine andere Ausführungsform des Abdampftests beschreibt Knöttner⁷.

c) Harzbildnerprüfung nach Jacqué⁸, Ausführungsform des Benzolverbandes, Bochum⁹. In einem Rundkolben aus Jenaer Glas mit eingeschlifftenem Rückflußkühler und in diesem eingeschlifften Gaseinleitungsrohr, welches dicht über dem Boden des Kolbens in einer 2 mm weiten Öffnung mündet, werden 100 ccm des filtrierten Benzins 3 h lang in gelindem Sieden gehalten, während ein durch H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrockneter langsamer Sauerstoffstrom (35 ccm/min)

¹ Brooks: Ind. engin. Chem. 18, 1199 (1926); F. Flood, W. Headky u. G. Edgar: Oil Gas Journ. vom 18. 9. 1930, S. 40; H. A. Cassar: Ind. engin. Chem. 23, 1132 (1932).

² Identifizierung der Diolefine mittels Maleinsäure-anhydrid nach Diels u. Alder: Liebigs Ann. 460, 98 (1928); 470, 101 (1929), s. S. F. Birch u. W. D. Scott: Ind. engin. Chem. 24, 49 (1932).

³ I. A. C. Yule u. C. P. Wilson jr.: ebenda 23, 1254 (1931); 24, 590 (1932).

⁴ G. Middleton u. F. C. Hymas: Analyst 53, 201 (1928).

⁵ G. Egloff, J. C. Morrell u. C. D. Lowry: Ind. engin. Chem. 24, 1375 (1932).

⁶ Wa. Ostwald: Kraftstoffe. Automobiltechnisches Handbuch, 13. Aufl., S. 22. Berlin 1931.

⁷ Knöttner: Brennstoff-Chem. 11, 432 (1930); G. Haim: ebenda 13, 128 (1932).

⁸ R. Brunschwig u. L. Jacqué: Compt. rend. Acad. Sciences 189, 486 (1929); 191, 1066 (1930); Ann. office nat. Combustibles liquides 5, 1009 (1930).

⁹ Privatmitt. des Benzol-Verbandes; s. auch Pieters u. Visser: Brennstoff-Chem. 12, 470 (1931).

hindurchgeleitet wird. Nach 3std. Erhitzung werden 80% des Benzins bei absteigendem Kühler abdestilliert, der Rest wird in eine gewogene Glasschale übergespült, mit einem Gemisch von gleichen Teilen reinen Methylalkohols und Benzols nachgewaschen und auf siedendem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wird bei 105° bis zur Konstanz getrocknet; sein Gewicht gilt als Maßstab der Harzbildung.

d) Luftblasemethode von E. B. Hunn, H. G. M. Fischer und A. J. Blackwood¹. 50 cm Benzin werden in einer 4,5—5 cm hohen, oben 8—9, unten 5 cm weiten Schale aus resistantem Glas auf dem Wasserbad eingedampft, wobei man zur Beschleunigung der Verdampfung auf die Benzinoberfläche einen so starken Luftstrom bläst (etwa 0,75—1,25 l/sec), daß eben noch ein Verspritzen des Benzins vermieden wird. Die Blasedüse, die sich 2—4 Zoll (5—10 cm) über der Mitte der Benzinoberfläche befindet, hat 1/2 Zoll (12,7 mm) lichte Weite, ist mit loser Watte gefüllt und mit einem feinmaschigen Netz verschlossen. Die Verdampfung dauert etwa 10—20 min. Der Rückstand wird im Luftbad 1 h bei 150° getrocknet. Wenn nach dieser Methode etwa 25 mg oder mehr harzartiger Stoffe für 100 cm gefunden werden, können die oben beanstandeten Rückstandsbildungen oder Ventilverpichungen auftreten. Benzine, die bis zu etwa 15 mg Rückstand ergeben, sind nicht zu beanstanden.

Bei einer anderen Modifikation dieser Methode nimmt man das Erhitzen des Benzins in einem Bad von siedendem Äthylenglykol (Kp. 195—200°) vor².

27. Raffinationsgrad.

Rohbenzin ist schwach gelblich gefärbt, gut rektifiziertes und raffiniertes Benzin ist in 10 cm dicker Schicht gewöhnlich völlig farblos und gibt an Wasser keine sauren Bestandteile oder sonstigen Verunreinigungen ab.

Früher, als Benzin und Benzol durchweg mit konz. und rauchender Schwefelsäure weitgehend raffiniert wurden, bestimmte man den Raffinationsgrad durch die Verfärbung, die durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die zu untersuchenden Proben entstand. Für Motorenbenzin wurde diese Prüfung (Ausführung bei Benzol s. S. 576) aber als zu scharf erkannt, da sich gezeigt hat, daß die ungesättigten Verbindungen, welche von konz. Schwefelsäure zerstört werden, die Klopfestigkeit der Kraftstoffe erhöhen, und man daher neuerdings in milderer Weise so raffiniert, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe nur in geringerem Umfange aus dem Benzin oder Benzol entfernt werden. Viele der im Handel befindlichen Betriebsstoffe, insbesondere solche, welche Crackbenzine enthalten, entsprechen daher nicht mehr den früher an den Raffinationsgrad gestellten Anforderungen.

Die Schwefelsäureprobe ist jetzt durch die Harzbildnerprüfung (S. 220) ersetzt.

Unterscheidung von Straight-run- und Crackbenzin (Maumené-Probe).

Die bei der Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit konz. Schwefelsäure auftretende Wärmetönung kann zur Unterscheidung von Straight-run- und Crackbenzinen benutzt werden³.

¹ E. B. Hunn, H. G. M. Fischer u. A. J. Blackwood: S.A.E.-Journ. **26**, 31 (1930), abgeändert entsprechend A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 20; s. auch Littlejohn, Thomas u. Thompson: Journ. I.P.T. **16**, 684 (1930); Cooke: Bureau of Mines, Report of Investigations, Nr. 2686 (1925); Voorhees u. Eisinger: Nat. Petrol. News **20**, Nr. 51, 75 (1929).

² A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 21.

³ Urman, s. Burstin: Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie, S. 160. 1930.

Man schüttelt 50 ccm Benzin in einem Shukoff-Apparat (s. S. 296) von 65 ccm Fassungsvermögen 1 min lang und liest die Temperatur ab. Nach Zusatz von 5 ccm konz. Schwefelsäure wird bis zur Temperaturkonstanz geschüttelt. Bei merklichen Temperaturerhöhungen muß von Zeit zu Zeit zum Druckausgleich der Thermometerstopfen gelüftet werden. Die bei dieser Reaktion auftretende Temperaturerhöhung beträgt bei unraffiniertem Straight-run-Benzin 1—5°, bei raffiniertem Straight-run-Benzin 1—3°, bei Crackbenzinen 30—50°. Ebenso wie Crackbenzine reagieren Braunkohlen- und Schieferteeer-Kraftstoffe, welche sich aber durch ihr höheres spez. Gew. ($d_{15} > 0,79$) und ihren hohen Brechungs-exponenten (n_D^{20} etwa 1,46) von Erdöl-Crackbenzinen unterscheiden.

28. Messung der Kompressionsfestigkeit.

a) Bezugsgrößen. Als Maß für die Kompressionsfestigkeit eines Treibmittels kann dasjenige Verdichtungsverhältnis dienen, bei welchem das Treibmittel im Motor gerade noch kein Klopfen verursacht. Dieses höchste nutzbare Verdichtungsverhältnis (H.U.C.R., highest usable compression ratio) ist zwar abhängig von der Bauart des benutzten Motors, ermöglicht aber dennoch einen Vergleich der Treibmittel, da diese in jedem Motor annähernd die gleiche Reihenfolge der H.U.C.R. ergeben.

Einen Maßstab für die Kompressionsfestigkeit erhält man, wenn man als Nullpunkt die Kompressionsfestigkeit eines Kohlenwasserstoffes oder eines Kohlenwasserstoffgemisches mit sehr geringer Klopfestigkeit und als 100-Punkt die Kompressionsfestigkeit eines sehr klopfesten Kohlenwasserstoffes wählt. Als Vergleichskohlenwasserstoffe wurden zunächst ein von Aromaten befreites Benzin, welches bei einer Kompression von etwa 1:4,85 Klopfen verursacht, und Toluol benutzt¹. Die erhaltenen „Toluolwerte“ gaben an, wieviel Prozent Toluol man dem Vergleichsbenzin zusetzen mußte, um die Klopfestigkeit des zu untersuchenden Kraftstoffs zu erhalten. Es haben z. B. n-Pentan Toluolwert 33, Heptan (97% rein) 37, Benzol 67, Xylol 58.

Da das verwendete Benzin aber nicht einheitlich chemisch definiert und daher nur schwer genau gleich herzustellen ist, hat man statt dessen die chemischen Individuen n-Heptan als leichtklopfenden und Isooctan² [Trimethyl-isobutyl-methan $(CH_3)_3C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$] als klopfesten Vergleichskraftstoff international eingeführt. Die beim Vergleich mit diesen Kraftstoffen erhaltenen, analog dem Toluolwert berechneten Werte werden als „Octanzahlen“ („octane numbers“) bezeichnet. Die meisten deutschen Markenbenzine haben Octanzahlen von 68–72, Fliegerbenzin 72–76, die etwa 40 Gew.-% Benzol enthaltenden Benzinmischungen vom Typus des Aral 82–85, die alkoholhaltigen Dreiergemische bis zu 98. Das aus der Jeffrey-Pinie dargestellte reine n-Heptan hat $Kp_{760} = 98,4^\circ$, $d_{20} = 0,6836$ und $n_D^{20} = 1,38777$; das Isooctan wird durch Behandlung von tertiärem Butylalkohol mit konz. Schwefelsäure und Hydrierung des entstandenen Octens erhalten; es hat in reinem Zustande $Kp_{760} = 99,3^\circ$, $d_{20} = 0,6914$ und $n_D^{20} = 1,3921^3$.

Als billigerer Ersatz für die genannten Vergleichskraftstoffe wurden von der Standard Oil Development Co. größere Mengen von zwei Benzinen

¹ Ricardo: Schnellaufende Verbrennungsmaschinen, S. 9. Berlin 1926.

² Edgar: Ind. engin. Chem. **19**, 145 (1927).

³ Barton: Journ. I.P.T. **17**, 468 (1931).

mit den Octanzahlen 50 bzw. 67,6 bereitgestellt, welche das für die in USA. gebräuchlichen Benzine erforderliche Kompressionsintervall umfassen (sog. Sub- oder sekundäre Standardkraftstoffe)¹.

Endlich kann man nach Vorschlag der Ethyl-Gasoline-Co. die Kompressionsfestigkeit kennzeichnen durch die Angabe der Menge (ccm) Tetraäthylblei, die man dem zu untersuchenden Treibmittel (und zwar 1 gall.) zusetzen muß, um es ebenso klopfest zu machen wie das Standard-Ethyl-Gasoline. Zu je 200 ccm des zu untersuchenden Treibmittels setzt man steigende Mengen Tetraäthylblei in Form einer verdünnten Lösung zu, welche 8,26% Ethylfluid (s. S. 184) und 91,74% Benzol enthält. Da bei dem Zusatz größerer Mengen das darin enthaltene Benzol selbst Antiklopfwirkung ausübt, empfiehlt es sich allerdings, bei notwendig werdenden größeren Zusätzen (> 7 ccm Tetraäthylbleilösung pro Gallone) das Ethylfluid unvermischt zu verwenden. Der Zusatz von Tetraäthylblei (in Form von Ethylfluid) wird auch bei der Benutzung der obengenannten sekundären Standardkraftstoffe angewandt. Zur Ermittlung der Octanzahl aus den benutzten Tetraäthylbleimengen dient das nebenstehende Diagramm (Abb. 110)². Als Bleiempfindlichkeit bezeichnet man die Wirkung des Tetraäthylbleis auf die Steigerung des H.U.C.R.-Verhältnisses³.

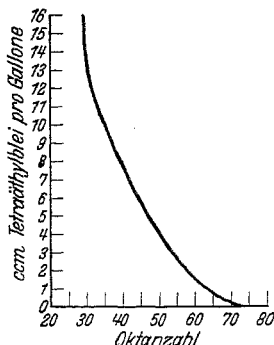


Abb. 110.

Diagramm zur Ermittlung der Octanzahl aus dem erforderlichen Tetraäthylbleizusatz.

Gewissermaßen als Vorprüfung zur Bewertung von Kraftstoffen hinsichtlich Klopfestigkeit und Verbrennungsgüte stellen Mücklich und Conrad⁴ die „Gütezahl“ fest. Diese ist direkt proportional dem Gehalt an nicht paraffinischen (aromatischen und hydroaromatischen) Kohlenwasserstoffen und umgekehrt proportional der in der Kennziffer sich ausdrückenden Höhenlage der Siedekurve; etwa vorhandene Olefine werden als Aromaten miteingerechnet.

Gütezahl

$$= (100 - \text{Paraffine}) / \text{Kennziffer}.$$

Vergleich der Gütezahl mit direkt am Motor ermittelten Benzolwerten ergab gute Übereinstimmung⁵.

b) Messung der Klopfstärke. Das Klopfen (Klingeln) im Motor läßt sich bei einiger Übung am besten mit dem Ohr feststellen, wobei man Mikrophon und Telefon zu Hilfe nehmen kann. Bequemer ist die Bestimmung mit dem vielfach eingeführten Springstiftindicator (Bouncing-pin-indicator) von Midgley⁶ (s. Abb. 111). Bei diesem läßt man die beim Klopfen auftretende übermäßige Drucksteigerung auf eine Membran einwirken, wodurch der auf derselben sitzende Springstift gegen einen elektrischen Kontakt gedrückt wird. Der dadurch geschlossene Stromkreis bewirkt das

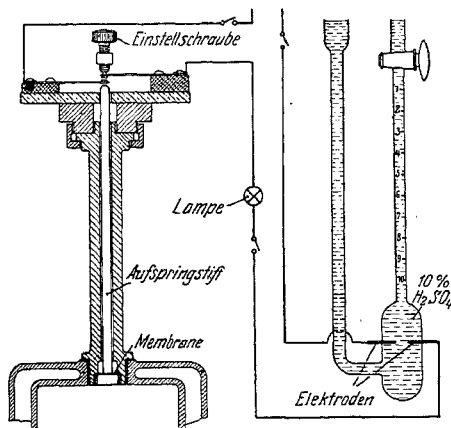


Abb. 111. Springstiftindicator nach Midgley.

¹ Earl Bartholomew: Nat. Petrol. News **23**, Nr. 11, 73 (1931).

² Hubner u. Murphy: Oil Gas Journ. **29**, Nr. 50, 107 (1931).

³ L. E. Hebl u. T. B. Rendel: Journ. I.P.T. **18**, 187 (1932).

⁴ Mücklich u. Conrad: Ztschr. angew. Chem. **43**, 488 (1930).

⁵ v. Philippovich: Erdöl u. Teer **7**, 545 (1931).

⁶ Boyd: Amer. Petrol. Inst., 12. Jahrestagung 1931, 10.

Aufleuchten einer Lampe und die Entwicklung von Knallgas in einer Gasbürette. Die in der Zeiteinheit entwickelte Menge Knallgas gibt einen Anhalt für die Klopfstärke. An die Stelle der Gasbürette können auch andere elektrische Anzeigergeräte treten, insbesondere das sog. Knockmeter¹, ein Hitzdraht-Amperemeter, das direkt die dem Klopfgrad entsprechende Stromstärke anzeigt.

Ferner kann man die Klopfstärke mit Hilfe von an dem Zylinder bzw. Kolben angebrachten Seismographen messen².

Endlich läßt sich das Klopfen auch an Leistungsmessern (Dynamometern) oder mit Hilfe von in den Zylindern an geeigneter Stelle eingebauten Thermoelementen erkennen, da beim Eintreten des Klopfens die Leistung schnell abfällt und die Temperatur im Verbrennungsraum ansteigt³.

c) Bestimmung der Kompressionsfestigkeit. Die Kompressionsfestigkeit eines Motortreibmittels ist von seiner chemischen Struktur und seiner Siedelage abhängig, aber auch der Motor besitzt eine Kompressionsfestigkeit, welche abhängig ist von seiner Bauart, insbesondere der Form und Oberflächenbeschaffenheit, sowie der Größe des Verbrennungsraums, der Anordnung der Zuführung des Brennstoff-Luftgemisches und der Abführung der Verbrennungsprodukte, ferner vom Mischungsverhältnis von Brennstoff und Luft, der Temperatur der zugeführten Luft und des Kühlwassers⁴, der Drehzahl des Motors, dem Zündungswinkel, d. h. der Früh- oder Spätzündung, ausgedrückt in Winkelgraden⁵, der verwendeten Zündkerze, von Wagengewicht + Nutzlast, sowie vom Zustand des Motors, d. h. Ansatz von Kesselstein in den Kühlwasserräumen und von Ölkohle im Verbrennungsraum. Auch die Feuchtigkeit der vom Motor angesaugten Luft⁶ und die Art und Menge des verwendeten Schmieröls⁷ haben einen gewissen, wenn auch geringen Einfluß.

Zur Erzielung vergleichbarer Zahlen muß man daher mit genau standardisierten Motoren unter genau festgelegten Versuchsbedingungen arbeiten, wobei man entweder unveränderte oder während des Versuchs veränderliche Kompression anwenden kann.

α) Bestimmung der Kompressionsfestigkeit mit unveränderter Kompression:

Man stellt den Motor durch Regulierung der Kraftstoffdüse des Vergasers und der Drosselklappe so ein, daß der zu untersuchende Kraftstoff in ihm starkes Klopfen verursacht. Dann setzt man dem Brennstoff steigende Mengen eines Antiklopfmittels (Tetraäthylblei, Eisenpentacarbonyl) oder einen klopfesten Kohlenwasserstoff (Toluol, Benzol) zu, bis das Klopfen eben aufhört. Mit in ihrer Zusammensetzung wechselnden Gemischen von Benzol und Toluol oder Benzin und Benzol bzw. den sekundären Standardkraftstoffen und Tetraäthylblei wird der Versuch unter gleichen Bedingungen wiederholt und festgestellt, bei welchem Gemisch der gleiche Grenzzustand erreicht wird.

Die Kompressionsfestigkeit liest man dann aus den oben angegebenen oder ähnlichen Diagrammen ab oder berechnet sie nach der Mischungsregel⁸.

Da die Mischungsregel aber nicht streng gilt, insbesondere nicht bei Verwendung von Antiklopfmitteln, wird empfohlen, in der gleichen Weise bei mehreren verschiedenen Kompressionen, die man z. B. durch Anbringung von Unterlegscheiben

¹ Stansfield: Journ. I.P.T. 17, 476 (1931).

² Auer: Forschungsheft des VDI Nr. 340. ³ Stansfield: l. c.

⁴ G. Edgar: S.A.E. Journ. 29, Nr. 1, 52 (1931).

⁵ Campbell, Wheeler Lovell, T. A. Boyd: ebenda 29, Nr. 2, 129 (1931).

⁶ Brooks, White u. Rodgers: ebenda 29, Nr. 1, 45 (1931); A. W. Schmidt u. F. Seeber: Erdöl u. Teer 8, 493 (1932).

⁷ H. R. Stacey: S.A.E.-Journ. 29, 57 (1931).

⁸ Enoch: Brennstoff-Chem. 12, 348 (1931); A. v. Philippovich: Erdöl u. Teer 7, 526, 543, 559 (1931).

zwischen Zylinderblock und Kurbelgehäuse einstellen kann, zu arbeiten und zwischen den erhaltenen Werten graphisch oder rechnerisch zu interpolieren.

Mit einem (abgeänderten) „Series 30“-Prüfmotor, der in Amerika viel benutzt wird, bestimmt man die Kompressionsfestigkeit derart, daß man mit Hilfe der Drosselklappe eine bestimmte (maximale) Klopfstärke des zu untersuchenden Kraftstoffes einstellt und dann dasjenige Benzin-Benzolgemisch ermittelt, welches bei der gleichen Kompression (aber anderem Zündwinkel und Brennstoff-Luftgemisch) die gleiche Klopfstärke ergibt¹.

β) Bestimmung der Kompressionsfestigkeit mit veränderlicher Kompression:

Hierzu verwendet man Motoren, bei welchen man während des Versuches den Verbrennungsraum vergrößern und verkleinern, d. h. die Kompression verändern kann.

Die ersten grundlegenden Versuche wurden in einem Ricardo-E. 35-Motor vorgenommen, einem wassergekühlten Einzylinder-Spezialmotor, dessen Zylinder eine Bohrung von 114 mm und einen Hub von 203 mm, also ein Fassungsvermögen von 2,1 l hatte. Das Verdichtungsverhältnis konnte in ihm während des Versuches durch Heben und Senken des ganzen Zylinders mit Hilfe von Schraubengewinden von 1 : 3,7 bis auf 1 : 8 geändert werden².

C.F.R.- oder Horning-Motor, der Aussicht hat, der international anerkannte Vergleichsmotor zu werden: Nachdem eine große Anzahl von Prüfmotoren vorgeschlagen worden waren, ist von dem Untersuchungsausschuß des Cooperative Fuel Research Committees die Benutzung eines von ihm entwickelten Motors („C.F.R.-Motor“ oder auch „Horning-Motor“ genannt) empfohlen worden³, bei dem die Kompression von 1 : 4 auf 1 : 12 veränderlich ist. Die Zylinderbohrung beträgt $3\frac{1}{4}$ “ (82,6 mm), der Hub $4\frac{1}{2}$ “ (114,3 mm), das Hubvolumen mithin 610 ccm. Er ist mit einem Dynamo gekuppelt, so daß mit ihm eine konstante Umdrehungszahl von 600 ± 2 Touren pro min innegehalten werden kann. Die Vergaserdrossel ist voll geöffnet, die Zündeneinstellung automatisch auf höchste Leistung. Die Zuführungsleitungen zum Vergaser sind so angeordnet, daß man während des Versuches wahlweise das Versuchsbenzin oder beliebige Gemische von zwei Vergleichsbrennstoffen dem Vergaser zuführen kann. Der Motor soll durch Dampf von destilliertem oder Regenwasser von 100° C gekühlt werden. Schmieröl 120—185 sec Saybolt bei 130° F ($E_{54,4} = 2,85-4,6$).

Zur Prüfung des Kraftstoffs ermittelt man nach Einstellung des Gemisches auf stärkstes Klopfen unter genau festgelegten Versuchsbedingungen (s. o.) diejenige Kompression, bei welcher der Kraftstoff gerade anfängt, Klopfen zu verursachen. Dann stellt man dasjenige Gemisch der Standardkraftstoffe fest, welches bei der gleichen Kompression ebenfalls den gleichen Grenzzustand ergibt. Die Ermittlung der Octanzahl des Kraftstoffs erfolgt dann mit Hilfe des S. 223 angegebenen Diagramms. Abweichungen verschiedener Maschinen und verschiedener Laboratorien sollen nicht mehr als 2 Octanzahlen betragen.

29. Spezielle Prüfung von Normalbenzin.

Das zur Bestimmung des Asphaltgehalts dunkler Mineralöle und zur Schlammbestimmung in verteilten Transformatoren- und Turbinenölen (S. 270 und 366) verwendete Benzin fällt um so mehr Asphalt aus, je niedriger es siedet und je weniger ungesättigte und aromatische Verbindungen es enthält.

Das von der Fabrik C. A. F. Kahlbaum, Berlin-Adlershof, gelieferte Normalbenzin wird vom Staatlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem kontrolliert. Es enthält höchstens 8—12% Naphthene⁴.

¹ Hubner u. Murphy: a. a. O.

² Ricardo: Schnelllaufende Verbrennungsmaschinen, S. 34f. 1926.

³ Horning: S.A.E.-Journ. 28, 637 (1931); Nat. Petrol. News v. 5. 8. 1931, S. 47; T. A. Boyd: Refiner natur. Gasoline Manufacturer 10, Nr. 11, 85, 112 (1931); A. S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 23.

⁴ Holde: Chem.-Ztg. 38, 241, 264 (1914).

Die Siedegrenzen, 65—95°, werden durch Destillation aus einem Kőlbchen mit 40 cm langem Dreikugel-Aufsatz nach Le Bel-Henninger (Abb. 112) bestimmt, $d_{15} = 0,695$ —0,705. Das Benzin soll ferner frei von jeder Verunreinigung sein und darf höchstens 2% Bestandteile enthalten, die in einem Gemisch von 80 Teilen konz. und 20 Teilen rauchender Schwefelsäure von 20% SO_3 -Gehalt bei $\frac{1}{4}$ std.

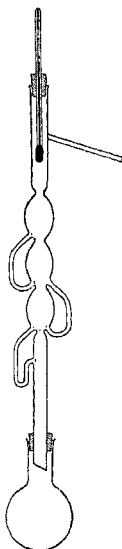


Abb. 112. Dreikugelaufsatz nach Le Bel-Henninger.

Schütteln gleicher Volumina Benzin und Säuregemisch bei Zimmertemperatur löslich sind. Um absolute Gleichmäßigkeit des Normalbenzins und damit Übereinstimmung der Asphaltbestimmungen an verschiedenen Prüfungsstellen zu gewährleisten, wird bei Begehung jeder Lieferung das Asphaltausfällungsvermögen an einem asphaltreichen Wietzer Erdöl gegenüber demjenigen des bisher benutzten Normalbenzins festgestellt.

Zur genaueren Charakterisierung des Normalbenzins kann man noch den Brechungsindex und den Anilinpunkt sowie die Analyse nach Riesenfeld und Bandte (S. 212) heranziehen¹. Ein Kahlbaumsches Normalbenzin ergab folgende Daten: $d_{20} = 0,7000$, $n_D^{20} = 1,3965$, Anilinpunkt 59,5°; ungesättigte KW 0,0, aromatische KW 0,5, Naphthen-KW 12,0, gesättigte aliphatische KW 87,5 Vol.-%, wobei für die zwischen 65 und 95° siedenden gesättigten Paraffinkohlenwasserstoffe ein normaler Anilinpunkt von 65° zugrunde gelegt wurde.

Aus Grabownica-Rohöl und aus Boryslawer Erdgasgasolin konnten Benzine von einem dem Normalbenzin völlig entsprechenden Asphalrfällungsvermögen hergestellt werden, während ein nur 3% Naphthene enthaltendes raffiniertes Crackbenzin mit Anilinpunkt 64,2°, $d_{15} = 0,6860$ und $n_D^{20} = 1,3910$ aus den gleichen Ölen sogar noch etwas mehr Asphalt ausfällte. Eine naphthenreiche Benzinfraktion aus Boryslawer Rohöl dagegen, die sich auch durch scharfe Raffination nicht über Anilinpunkt 56,9° (entsprechend 40% Naphthenen) bringen ließ, zeigte entsprechend geringeres Asphaltausfällungsvermögen.

Über die in Amerika und England zur Asphaltbestimmung vorgeschriebenen Benzine s. S. 167.

30. Spezielle Prüfung von Lackbenzin (Terpentinersatz).

Lackbenzine, sog. Testbenzine, dürfen wie Leuchtpetroleum nicht unter 21° (Abelscher Prober) entflammen. Die heute gebräuchlichen Lackbenzine siedend zwischen 140 und 190° und entflammen meist zwischen 21 und 24°. Von Leuchtpetroleum werden sie für zolltechnische und eisenbahntarifliche Zwecke wie folgt unterschieden:

Siedeprobe. Bei der Destillation von Kohlenwasserstoffgemischen hat die siedende Flüssigkeit stets eine höhere Temperatur als der Dampf, und zwar ist diese Differenz um so größer, in je weiterem Temperaturbereich die Flüssigkeit siedet². So ergab bei der Normaldestillation (S. 161) ein galizisches Erdöl von den Siedegrenzen 100° bis über 300° eine Temperaturdifferenz zwischen siedender Flüssigkeit und Dampf von 35—59°, ein Sicherheitspetroleum von den wesentlich engeren Siedegrenzen 184—252° nur eine Differenz von 6—8°³.

¹ Burstin u. Winkler: Erdöl u. Teer 5, 26, 42, 62 (1929).

² E. Graefe: Petroleum 3, 1128 (1907/08).

³ Holde: Chem.-Ztg. 37, 414 (1913).

Zur Unterscheidung von Lackbenzinen und Sicherheitspetroleum von Leuchtpetroleum, das ähnliche große Differenzen wie rohes Erdöl ergibt, wird eine beliebige Menge Öl im Engler-Kolben zum Sieden erhitzt, während sich gleichzeitig im Öl und im Dampf neben dem Abzugsrohr je ein Thermometer befindet. Die Temperaturdifferenz im Beginn des Siedens beträgt für Lackbenzin 5—18°, für Sicherheitsöl 5—14°, für Leuchtpetroleum 30—45°.

Alkohollöslichkeit. Sicherheitspetroleum läßt sich, außer durch seinen höheren Flammpunkt, von den durchschnittlich niedriger siedenden Lackbenzinen, ebenso wie Leuchtpetroleum, noch durch geringere Löslichkeit in 96 vol.-%igem Alkohol bei Zimmertemperatur unterscheiden¹. Lackbenzine lösen sich vollkommen im 3fachen Volumen 96%igen Alkohols auf, während alle Leuchtpetrole, auch Sicherheitsöl, in gleicher Weise behandelt, stark getrübt, beim Stehen beträchtliche Ölmengen ausscheidende Mischungen geben (s. auch S. 237).

Bestimmung der Verdunstungsfähigkeit von Lackbenzinen (s. auch S. 605). Benzin und ebenso reines Terpentinöl werden in bestimmter Menge auf siedendem Wasserbad in einer Schale verdunstet, wobei nur Terpentinöl einen festen, 1,5—2% betragenden Rückstand hinterlassen darf. Erhält man bei beiden Versuchen angenähert die gleiche Verdunstungsdauer, so ist das Benzin, falls es keinen Rückstand hinterlassen hat, für die Lackfabrikation verwendbar.

Lösungsvermögen von Lackbenzinen. Wichtig ist ein möglichst hohes Lösungsvermögen für Harze bzw. Mischbarkeit mit Harzen und Ölen (für geschmolzene Kopale und deren Mischungen mit Leinöl und Holzöl). Die Lösungen dürfen auch nach längerem Stehen nicht durch Ausfallen der Harzanteile getrübt werden.

Deutsche Bedingungen². Fp. nicht unter 21°, spez. Gew. nicht unter 0,785, Siedebeginn nicht unter 120—130°, Siedeende nicht über 180°, Verdunstungsrückstand nicht über 0,5%.

Amerikanische Bedingungen³. Wasserhell, frei von nicht gelöstem Wasser, Schwefel und suspendierten Stoffen; Fp. (Tag closed tester) nicht < 30° C. Ein auf Filtrierpapier gebrachter Tropfen soll innerhalb von 30 min verdampfen. Siedegrenzen: höchstens 5 Vol.-% Destillat bis 130° C; 97 Vol.-% bis 230°. Der Destillationsrückstand soll nicht sauer reagieren.

Englische Bedingungen. Reines Erdölprodukt, wasserhell, klar, frei von Wasser und anderen sichtbaren Verunreinigungen, kein unangenehmer Geruch. Fp. (Abel) nicht unter 25,6° C. Beim Ausschütteln von 50 ccm Benzin mit 10 ccm Wasser muß der wässrige Auszug gegen Methylorange neutral reagieren. Siedeverlauf: höchstens 10 Vol.-% Destillat bis 150°, mindestens 80 Vol.-% bis 190°, mindestens 90 Vol.-% bis 200°. Flüchtigkeit ähnlich derjenigen von Terpentinöl. Etwa 0,5 ccm Benzin müssen auf einem weißen aschefreien Filter in 1 h an der Luft bei etwa 15° C ohne Hinterlassung eines Fettflecks oder sonstigen sichtbaren Rückstandes verdampfen. 50 ccm Benzin dürfen nach 4std. Verdampfen in einer flachen Schale (etwa 10 cm Ø, 2,5 cm Höhe) auf dem kochenden Wasserbade höchstens 0,2% eines nur aus organischen Stoffen bestehenden Rückstandes hinterlassen. Ein während der Destillation im Destillationskolben befindlicher, vorher frisch gereinigter Kupferstreifen darf sich nicht verfärben (Abwesenheit schädlicher Schwefelverbindungen).

¹ Holde: Chem.-Ztg. **37**, 610 (1913).

² Bresser: Kunststoffe **19**, 101 (1929).

³ Bureau of Mines, Technical Paper Nr. 305 (1. 3. 1922).

C. Leuchtpetroleum (Leuchtöl, Traktorentreibstoff).

(Bearbeitet von W. Bleyberg.)

I. Allgemeines.

Leuchtpetroleum (Leuchtöl, Petroleum, Kerosin, französisch: huile lampante oder pétrole lampante, englisch-amerikanisch: kerosene, illuminating oder burning oil) stellt die von 150 oder 200° bis 275 oder 300° destillierenden, raffinierten Erdölfraktionen dar. Es bildete ursprünglich das Hauptprodukt des Erdöls, jedoch ist seine Bedeutung durch die allgemeine Verbreitung der elektrischen Beleuchtung sehr zurückgegangen. So betrug der Leuchtölanteil an der Gesamtproduktion der USA.-Raffinerien 1904 58,4 %, 1914 25,8 %, dagegen 1927 nur noch 6,8 %. An der deutschen Mineralöleinfuhr war das Leuchtöl 1913 mit 52,9 %, 1928 nur mit 6,0 % beteiligt. Verhältnismäßig groß ist noch der Leuchtölbedarf der Deutschen Reichsbahn für Signal-, Weichen- und Handlaternen.

In neuerer Zeit findet die Leuchtölfraktion wieder größeres Interesse als Kraftstoff für Explosionsmotoren mit Spezial-(Schweröl-) Vergasern (Lastwagen, Traktoren).

Die wichtigsten Qualitätsprüfungen für Leuchtöl sind die Brennprobe (S. 237), die Bestimmung des Flammpunkts (S. 230) und des Raffinationsgrades, insbesondere des Schwefelgehalts (S. 235).

II. Prüfung.

1. Spezifisches Gewicht.

Bestimmung s. S. 3. Die Dichten guter paraffinbasischer Leuchtöle liegen bei Zimmertemperatur zwischen 0,795 und 0,810, bei naphthenbasischen oder aromatenhaltigen Ölen (Baku, Bustenari, Moreni) höher, bis 0,840. Bei niedrigen Siedegrenzen und völliger Abwesenheit von Aromaten können die spez. Gew. auch niedriger liegen, z. B. zeigte persisches Leuchtöl, das nach Edeleanu raffiniert war und die Siedegrenzen 155–270° besaß, $d_{15} = 0,780$ und Fp. 36°; ein anderes von den Siedegrenzen 175–280° und Fp. 53° $d_{15} = 0,786$. Traktorentreibstoffe zeigen mit Rücksicht auf die erhebliche Zollermäßigung, die zum Betriebe von Motoren verwendete Öle in diesem Falle genießen, meist $d_{15} > 0,830$, oft sogar $d_{20} > 0,835$, weil sie dann bei der Deutschen Reichsbahn zu einem niedrigen Tarif befördert werden (vgl. S. 244).

Tabelle 55. Korrekturen des spezifischen Gewichts für 1° Temperaturänderung ($\alpha \cdot d$) für russische Öle nach Mendeleeff.

d	$\alpha \cdot d$	d	$\alpha \cdot d$	d	$\alpha \cdot d$
0,76—0,78	0,00079	0,81—0,82	0,00076	0,84—0,85	0,00072
0,78—0,80	0,00078	0,82—0,83	0,00075	0,85—0,86	0,00071
0,80—0,81	0,00077	0,83—0,84	0,00074		

Das spez. Gew. von Petroleum steigt merklich bei längerem Stehen des Öles, selbst in verschlossenen Flaschen, durch Polymerisierung von Olefinen zu Schmierölkohlenwasserstoffen¹.

2. Oberflächenspannung und Viscosität.

Das Petroleum steigt im Lampendocht durch Capillaritätswirkung empor; die Viscosität wirkt dieser Bewegung des Petroleum entgegen. Ist die Oberflächenspannung des Öles γ , seine Viscosität η , so ist die dem Docht in der Zeiteinheit zugeführte Ölmenge nach Stepanoff² proportional γ^2/η . γ ist bei allen Brennölen ungefähr gleich hoch (etwa 2,7–2,8 mg/mm); die Zähigkeit zeigt größere Unterschiede, ist jedoch allgemein so niedrig, daß nur ihre Berechnung als absolute Zähigkeit (η oder ν), nicht als Englergrad od. dgl., diese Unterschiede deutlich genug erkennen läßt. Zur Bestimmung benutzt man die S. 15–20 beschriebenen Capillar-Viscosimeter.

In USA. wird auch das — gleichfalls mit einer engen Capillare (35 cm lang, 1 mm lichte Weite) versehene — Saybolt-Thermo-Viscometer (Abb. 113) für Benzin- und Leuchtölprüfungen viel verwendet³.

Die Glascapillare f ist durch Messingbänder i an dem Hartgummiträger g befestigt und oben mit dem Gummiball d versehen, der eine kleine Öffnung e besitzt. Der Träger g ist mittels des überstehenden Randes in den graduierten Glaszylinder a eingehängt.

300 ccm des Leuchtpetroleums (oder Benzins) werden in den Glaszylinder a bis 1 cm über den auf diesem eingestützten Strich c gefüllt, so daß das Niveau des Öles bei eingetauchter Capillare sich bei Strich b befindet. Nach Feststellung der Öltemperatur (Zimmertemperatur) drückt man den Gummiball d unter Verschluss von e mit dem Finger so lange zusammen, bis nur noch Luftblasen aus der Capillare herauskommen. Dann entfernt man den Finger von e und bestimmt mit einer Stoppuhr die Zeit, innerhalb welcher das Öl in der Capillare bis zur Marke c ansteigt.

Als Viscositätsmaß gilt die Fließzeit bei 60° F (15,6° C). Zur Umrechnung einer bei einer anderen Temperatur gemessenen Fließzeit auf die Normaltemperatur

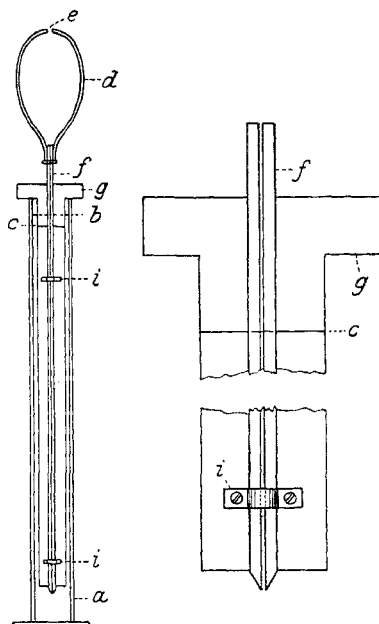


Abb. 113. Saybolt-Thermo-Viscometer.

¹ Engler u. Routala: Ber. 43, 389 (1910).

² Stepanoff: Grundlagen der Lampentheorie, deutsch von S. Aisinman, 1906.

³ Hersteller: C. J. Tagliabue Mfg. Co., 18—88, 33rd Street, Brooklyn, New York; in Deutschland zu beziehen durch Dr. H. Göckel, Berlin NW 6, Luisenstr. 21. Die Beschreibung und Angaben über den Wert der Bestimmung stammen von Herrn Albert E. Miller, New York. Im Gegensatz zu den S. 29 beschriebenen Viscosimetern (Saybolt-Universal und Saybolt-Furol) ist der obengenannte Apparat aber bisher weder von der A.S.T.M. noch von der USA.-Regierung (Bureau of Mines) offiziell eingeführt und standardisiert worden.

wird der Apparat durch Bestimmung der Fließzeiten verschiedener Öle zwischen $+5$ und $+38^{\circ}\text{C}$ geeicht.

Die Viscosität wird als Maßstab des Aufstiegs der Leuchtöle im Docht und Qualitätsprobe von bedeutenden amerikanischen Raffinerien regelmäßig benutzt. Öle von zu hoher Viscosität brennen schlecht.

3. Verhalten in der Kälte.

Damit bei im Freien befindlichen Petroleumlampen der Ölzufuß auch bei kalter Witterung keine Störungen erleidet, darf die (wie vorstehend zu bestimmende) Viscosität auch bei niedrigen Temperaturen, z. B. -10° , nicht zu hoch werden; erst recht darf das Öl natürlich keine festen Ausscheidungen zeigen oder gar vollständig erstarren.

Die Prüfung auf Trübungspunkt (in USA. in den Lieferbedingungen vorgeschrieben) bzw. Erstarrungspunkt erfolgt nach den S. 48 f. angegebenen Methoden. Zu den Versuchen sind frische, vorher noch nicht abgekühlte Ölproben zu verwenden.

Petroleum aus paraffinfreiem Rohöl (z. B. aus Baku) bleibt in der Regel bei -20° (mitunter sogar bis -70°) klar; solches aus Paraffinbasisölen (z. B. aus Pennsylvanien) zeigt, besonders bei nicht sorgfältiger Fraktionierung, unter Umständen schon bei -10° Paraffinausscheidungen.

4. Flammpunkt. Brennpunkt.

Der Flammpunkt kennzeichnet die Feuergefährlichkeit eines Petroleums. Um Lampenexplosionen bei Verwendung zu leicht entflammaren Petroleums zu vermeiden, ist in den meisten Ländern eine untere Grenze für den Flammpunkt des Leuchtöls gesetzlich festgelegt worden, z. B. in Deutschland, Österreich und Italien 21°C , Rußland 28°C , England 73°F ($= 22,8^{\circ}\text{C}$), im Abel-Pensky-Apparat bestimmt, in USA. früher 100°F ($= 37,8^{\circ}\text{C}$), seit 1927 115° ($= 46^{\circ}\text{C}$) im „Tag“ bestimmt. Diese Sicherheitsvorschriften waren ursprünglich nötig, um eine Zumischung des früher wertlosen Benzins zum Leuchtpetroleum zu verhindern bzw. einzuschränken. Da durch die Entwicklung des Automobilverkehrs der Benzinbedarf so gestiegen ist, daß die bis 200° (zum Teil sogar 220°) siedenden Fraktionen als „Benzin“ verwendet werden, kommt „Leuchtpetroleum“ von niedrigem Flammpunkt heute praktisch nicht mehr vor.

Der Flammpunkt wird bei Leuchtpetroleum stets im geschlossenen Prober, und zwar in Europa allgemein im Abel-Pensky-Apparat (s. S. 58), in Amerika meistens im „Tag“closed tester (s. S. 60), gelegentlich auch im Apparat von Elliott, bestimmt. Bestimmung des Brennpunktes s. S. 60.

5. Fraktionierte Destillation.

Die Siedekurve eines Petroleums, welche insbesondere auch für seine Verwendung als Motortreibstoff Bedeutung hat, wird mit dem gläsernen Engler-Ubbelohde-Apparat (s. S. 161) ermittelt.

Gewöhnlich mißt man die Fraktionen volumetrisch, den über 300° siedenden, im Kolben verbleibenden Rückstand wägt man. Für genauere Untersuchungen bestimmt man die Gewichte der Destillate und der angewendeten Menge.

Bei Traktorentreibstoffen ermittelt man auch die Kennziffer nach S. 195.

Leuchtpetroleum soll höchstens zu 10 % unter 150° und zu 15 % über 300° destillieren, also mindestens 75 % Kernfraktion enthalten¹. Erhebliche Mengen über 300° siedender Teile bewirken in der Regel schlechteres Brennen des Petroleums, insbesondere bei längerer Brenndauer. Bessere Sorten Leuchtöl enthalten gewöhnlich wenigstens 90 % Kernfraktion und höchstens 5 % über 300° siedende Teile.

Nach S. Nametkin² zeigen amerikanische Petroleumsorten bedeutend engere Siedegrenzen (70—75% innerhalb 80°, nur wenig Destillat unter 200°) als russische Öle (70—75% innerhalb 100—110°, größerer Anteil höherer Benzinfraktionen, geringe Menge leichter Gasölfractionen). Wegen ihrer gleichmäßiger verlaufenden Siedekurve sollen die russischen Öle als Treibstoffe besser sein.

6. Colorimetrische Prüfung.

Leuchtpetroleum soll in 10 cm dicker Schicht vollständig klar durchsichtig und höchstens schwach gelblich gefärbt sein. Besonders gut raffinierte Qualitäten, z. B. Water White, sind ganz farblos. Im Sonnenlicht vergilben jedoch alle Petroleumsorten, ohne daß mit dieser Veränderung eine erhebliche Verringerung der Leuchtkraft verbunden zu sein braucht. Die Bestimmung der Farbe erscheint daher weniger wichtig als die Brennpobe.

Auf den Petroleummärkten wird das Petroleum freilich immer noch nach der Farbe gehandelt, ebenso wie auch die bekannten Lieferungsbedingungen der verschiedenen Länder noch Vorschriften für die Farbe des Petroleums enthalten (s. S. 243).

Zur zahlenmäßigen Bestimmung der Farbe dienen sog. „Colorimeter“ oder „Chromometer“, von denen in Deutschland und Rußland hauptsächlich der Apparat von Stammer, daneben in Deutschland auch die Apparate von Hellige und Dubosq verbreitet sind. Der letztgenannte Apparat ist in Frankreich, das „Tintometer“ von Lovibond in England maßgebend. In USA. wird die Farbe von Leuchtpetroleum und anderen hellen Raffinaten mit dem „Chromometer“ von Saybolt, die Farbe dunklerer Öle (Schmieröle, Vaseline) mit dem Union-Colorimeter (s. S. 320) bestimmt.

Bei den Apparaten von Stammer, Saybolt und Dubosq wird diejenige Schichtdicke ermittelt, in welcher das Petroleum die gleiche Farbe zeigt wie eine Normalglasplatte oder Normalflüssigkeit von bestimmter Färbung, in den Colorimetern von Wilson und Lovibond wird die Farbe ein und derselben Schicht des zu prüfenden Petroleums mit verschiedenen Farbglasstypen verglichen. Die Normalfarbgläser für die Marken 1 (Water White, am hellsten), 2 (Superfine White), 3 (Prime White) und 4 (Standard White) entsprechen den Farbtönen bestimmter Kaliumbichromatlösungen (K_2CrO_4 -Lösungen, mit 5%iger H_2SO_4 angesäuert). Bei einer normalen Schichthöhe der Kaliumbichromatlösung von 404,6 mm entspricht z. B. Glas Nr. 1 einer Lösung von 0,000401 %, Glas Nr. 2 einer solchen von 0,000950 % K_2CrO_4 *.

¹ Die früher aufgestellte Forderung eines Siedebeginns von mindestens 110° dürfte heute ebenso gegenstandslos sein wie die Flammpunktsfestsetzung (s. o.).

² S. Nametkin: Petroleum 24, 1515 (1928).

* Rakusin: Untersuchung des Erdöls, S. 126. Braunschweig 1906.

a) Stammersches Colorimeter (Abb. 114)¹. Das feststehende Rohr z ist oben mit einer Farbglasplatte aus Uranglas versehen; c ist ein verschiebbarer, mit dem zu prüfenden Petroleum beschickter Zylinder, in welchen die Röhre t je nach dem Stand des Zylinders c verschieden tief eintaucht. Durch Öffnungen im Boden von z und c gelangt das Licht über Spiegel p durch zwei Prismen nach Okular O . Die Schichthöhe des Petroleums, gemessen an der Millimeterteilung m , wird so lange variiert, bis die Farben in beiden Röhren übereinstimmen².

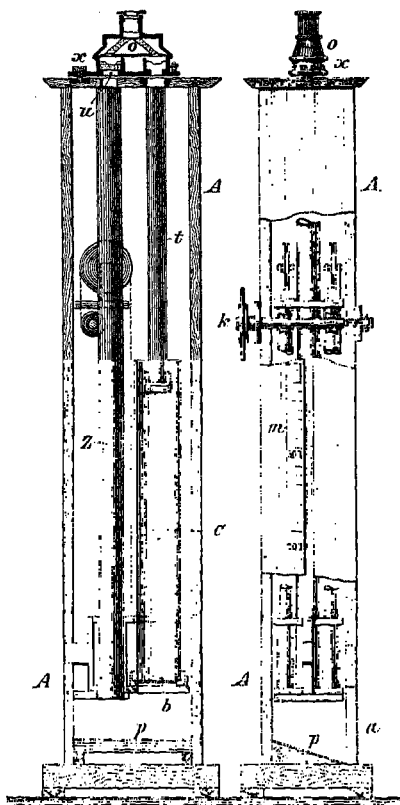


Abb. 114. Stammer-Colorimeter.

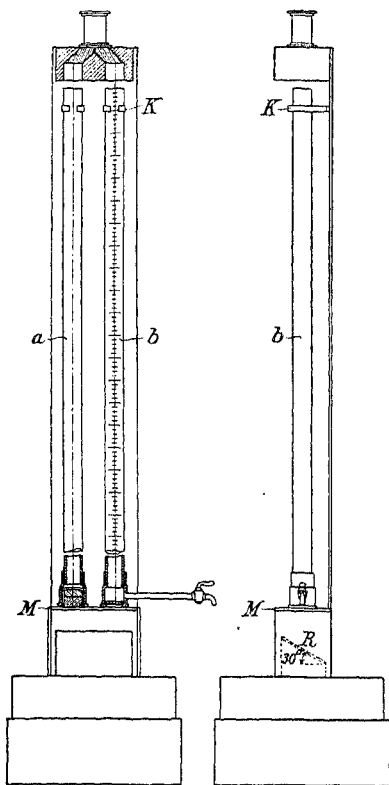


Abb. 115. Saybolt-Chromometer.

b) Das Saybolt-Chromometer³ (Abb. 115) besteht aus zwei senkrecht nebeneinander stehenden Glasröhren a und b (lichte Weite 15 ± 1 mm). Das 20'' (508 mm) lange Rohr b , welches zur Aufnahme des Petroleums dient, ist unten durch eine farblose, planparallele Glasplatte verschlossen, mit einer $1/8$ ''-Teilung zum Ablesen der Schichthöhe versehen und am Fuß von einer kurzen Metallfassung mit Ablasshahn umgeben.

Das Vergleichsrohr a ist beiderseits offen, nur 19'' (482,6 mm) lang, ohne Teilung und Hahn und so montiert, daß sich sein oberes Ende in gleicher Höhe mit dem des Rohres b befindet; der unterhalb des Glasrohres in der Metallfassung verbleibende

¹ Hersteller: Schmidt & Haensch, Berlin.

² Dinglers polytechn. Journ. 264, 287 (1889). Zur Vermeidung der Einwirkung des Metalls auf das zu prüfende Öl empfiehlt Engler, den Zylinder aus Glas zu fertigen.

³ Bureau of Standards, Technical Paper Nr. 323 B, S. 31.

1" tiefe freie Raum dient zur Aufnahme der Normalfarbgläser (1 bzw. 2 Uranglasplatten bestimmter Farbtiefe) und eines schwarzen Metalldiaphragmas mit einer 12 mm weiten kreisrunden Öffnung.

Die aus Prismen und Okular bestehende optische Einrichtung ist so konstruiert, daß je eine Hälfte des runden Gesichtsfeldes von dem durch eines der Rohre *a* und *b* gehenden Lichte erleuchtet wird.

Das Licht — diffuses, am besten künstliches Tageslicht — wird durch einen Spiegel von unten in parallelen Strahlen in die Röhren geworfen. Jedes fremde Licht muß bei der Messung ausgeschlossen werden.

Zur Messung füllt man das Rohr *b* zunächst 10 $\frac{1}{2}$ " hoch mit dem zu prüfenden Öl und vergleicht die Farbe mit derjenigen beider Farbgläser. Ist das Öl heller, so nimmt man ein Glas heraus, andernfalls mißt man die Farbe gegen beide Gläser. Im ersten Falle füllt man noch so viel Öl nach, daß im Beginn der Messung das Öl deutlich dunkler erscheint als die Vergleichsfarbe; hierauf läßt man das Öl langsam ab und stellt es, falls es nur noch wenig dunkler als die Normalfarbe erscheint, auf die nächste einer ganzen Farbzahl entsprechende Höhe (s. Tabelle 56) ein. Erscheint das Öl hierbei noch dunkler als das Farbglas, so wird die Beobachtung bei der nächstniederen Farbzahl wiederholt usw., bis das Öl zweifellos heller erscheint als die Vergleichsfarbe. Die vorletzte (zweifelhafte) Messung gibt dann die Farbzahl des Öles an.

Tabelle 56. Farbzahlen nach Saybolt.

Schichthöhe des Öles Zoll	Farb- zahl	Schichthöhe des Öles Zoll	Farb- zahl	Schichthöhe des Öles Zoll	Farb- zahl	Schichthöhe des Öles Zoll	Farb- zahl	
mit 1 Glas	20,0	+25	10,50	+15	5,50	+4	3,375	— 6
	18,0	+24	9,75	+14	5,25	+3	3,25	— 7
	16,0	+23	9,00	+13	5,00	+2	3,125	— 8
	14,0	+22	8,25	+12	4,75	+1	3,00	— 9
	12,0	+21	7,75	+11	4,50	0	2,875	—10
	10,75	+20	7,25	+10	4,25		2,75	—11
	9,50	+19	6,75	+9	4,00		2,625	—12
	8,25	+18	6,50	+8	3,75	—3	2,50	—13
	7,25	+17	6,25	+7	3,625		2,375	—14
	6,25	+16	6,00	+6	3,50		2,25	—15
		5,75	+5			2,125	—16	
				mit 2 Gläsern				

c) Lovibond-Tintometer. Der Apparat¹ besteht aus einem langgestreckten, horizontal liegenden Kasten (s. Abb. 116, Anordnung der Deutschen Vacuum-Öl.-A.-G., Hamburg), aus dessen hinterem

offenen Ende ein mit dem zu prüfenden Öl gefüllter Glasbehälter *c* von rechteckiger Grundfläche sowie daneben numerierte Glasplatten *b* verschiedener Färbung in wechselnder Zahl bis zur Farbübereinstimmung eingesetzt werden. Das Gesichtsfeld des am vorderen Ende angebrachten Okulars *d* wird zur Hälfte von der Ölschicht, zur anderen Hälfte

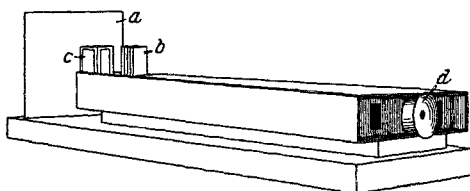


Abb. 116. Lovibond-Tintometer.

durch die Farbgläser bedeckt und durch das von einem weißen Schirm *a* reflektierte Tageslicht beleuchtet. Gewöhnlich sind dem Apparat 4 Ölbehälter von $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 und 2" Tiefe beigegeben, die schmäleren für dunklere, die breiteren für hellere Öle. Die Farbe des Öles wird in der Zahl ausgedrückt, mit welcher das farben- gleiche Farbglas numeriert ist, bzw. bei mehreren Platten in dem sich durch Addieren der Nummern ergebenden Zahlenwert. Dieser Wert gilt natürlich nur für eine bestimmte Ölschicht und ist daher durch Angabe der Behälterlänge, z. B.

¹ In Deutschland zu beziehen durch Alb. Dargatz, Hamburg, Pferdemarkt 66.

„ $\frac{1}{2}$ Zoll-Zelle“ zu ergänzen. Leuchtpetroleum ist in 18'' langen Behältern zu prüfen¹.

Zur Farbenbestimmung bei Leuchtpetroleum werden 4 Normalfarbgläser 1 (Water white), 2 (Superfine white), 3 (Prime white) und 4 (Standard white) nebst dazwischenliegenden (halben) Nummern benutzt. Allgemein kann aber mit diesem Apparat durch Kombination roter, blauer und gelber Normalgläser jeder beliebige Farbton genau eingestellt und zahlenmäßig angegeben werden; das Instrument dient daher auch zur Eichung der im Union-Colorimeter (s. S. 320) benutzten Farbgläser.

Von einer näheren Beschreibung der zahlreichen anderen Colorimeter (z. B. Hellige, Dubosq, Wilson) sei abgesehen, zumal diese Apparate in offiziellen Lieferbedingungen (Tab. 58, S. 243) nicht vorgeschrieben sind. Zum Vergleich der mit verschiedenen Apparaten ermittelten Farbzahlen dient Tabelle 57.

Tabelle 57. Vergleich verschiedener Colorimeterzahlen.

Petroleum	Marke Wilson	Stammerzahl mm	Hellige- zahl	Sayboltzahl ²	Schichthöhe des Petroleums, welche 404,6 mm einer angesäuerten 0,00095 % ige ³ K_2CrO_4 -Lösung entspricht ³ mm
Standard white	4	50	75	} + 1 bis + 15	46,2
" "	3,5	68	55		59,9
Prime white . .	3	86,5	43	} 16 bis + 20	84,9
" " . .	2,75	115	32,5		105,8
" " . .	2,5	143	26		140,4
" " . .	2,25	172	22		208,5
Superfine white	2	199	19	} + 21 bis + 25	404,6
Water white . .	1,5	255	15		568,4
" " . .	1	310	12		957,9

7. Raffinationsgrad.

a) Freie Säure bzw. freies Alkali

werden nach S. 109 qualitativ und quantitativ ermittelt. Nach den Vorschriften der Internationalen Petroleum-Kommission soll der Säuregehalt eines raffinierten Leuchtpetroleums so gering sein, daß

α) beim Schütteln von 100 ccm Öl mit 10 ccm destilliertem Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Methylorangelösung (1 : 1000) keine Rosafärbung des Wassers eintritt (völlige Abwesenheit von Mineralsäure und wasserlöslichen organischen Säuren);

β) 100 ccm Öl, in neutralisiertem Benzol-Alkohol (2 : 1) gelöst, mit einem Tropfen 0,1-n Lauge in einem Stöpselzylinder geschüttelt, Rosafärbung von Phenolphthalein geben (Gehalt an wasserunlöslichen organischen Säuren höchstens entspr. SZ. 0,07).

In Rußland wurde früher auf wasserunlösliche Säuren (Naphthensäuren und Naphthensulfosäuren) bzw. ihre Salze, welche die Brennfähigkeit des

¹ I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 25. 1929.

² Nach Roy Cross: A Handbook of Petroleum, Asphalt and Natural Gas, Kansas City Testing Laboratory 1928.

³ Nach Rakusin: Untersuchung des Erdöls, S. 127; die dort angegebenen Zahlen entstammen den von der „Bakuer Kommission zur Ausarbeitung einheitlicher Prüfungsmethoden für die Mineralöl-Industrie“ im Jahre 1903 aufgestellten Tabellen. Auffallenderweise sind diese Zahlen nicht, wie selbstverständlich zu erwarten wäre, den Stammerzahlen proportional.

Petroleums ungünstig beeinflussen, mittels der sog. Natronprobe von Charitschkoff¹ (Ausschütteln des Petroleums mit 2%iger Natronlauge, Ansäuern des Laugenausguges mit Salzsäure und Beurteilung der hierbei durch Ausscheidung der wasserunlöslichen Säuren hervorgerufenen Trübung) geprüft; die offiziellen russischen Qualitätsvorschriften für Leuchtöl (Tab. 58) enthalten diese Methode jedoch nicht mehr. Nur für die Schmierölprüfung ist das Verfahren — in etwas abweichender Form — noch vorgeschrieben (s. S. 342).

b) Schwefelgehalt.

Ein erheblicher Schwefelgehalt im Leuchtöl (z. B. aus Texasöl oder Ohioerdöl) kann unangenehmen Geruch nach schwefliger Säure beim Brennen veranlassen. Auf die Leuchtkraft des Öles wirkt Schwefel nur, soweit er als Schwefelsäureverbindung (Schwefelsäureester, sog. Ätherschwefelsäure, oder Sulfosäure) vorliegt². Diese, bei der Schwefelsäureraffination gebildeten Verbindungen geben, wenn sie infolge ungenügender Laugung im Raffinat zurückbleiben, beim Verbrennen Schwefelsäure und bewirken dadurch Verkohlen des Dochtes und Verringerung der Leuchtkraft.

Gut raffiniertes Petroleum enthält höchstens einige Hundertstelprocente Schwefel. Über die von verschiedenen Verbrauchern zugelassenen Höchstmengen vgl. Tabelle 58, S. 243. Solaröle aus Braunkohlenteer enthalten 0,5—1 %, durchschnittlich 0,8 % Schwefel und würden sich hierdurch, sowie durch höhere Jodzahl in Mischungen mit Petroleum verraten.

Qualitative Prüfung auf Schwefelwasserstoff, Mercaptane u. dgl. s. Doctor-Test, S. 217, auf freien Schwefel und korrodierende Schwefelverbindungen durch Korrosionsprüfung mit Kupferblech s. S. 217. Die letztere Prüfung ist bei Leuchtpetroleum durch 3std. Erwärmen auf 100° (statt 50° bei Benzin) vorzunehmen.

Zum Nachweis von Ätherschwefelsäuren³ wird Leuchtöl mit Anilin längere Zeit im Paraffinölbad auf 140° erwärmt. Bei Gegenwart von Ätherschwefelsäuren trübt sich die Flüssigkeit durch Ausscheidung von Anilinsulfat. (Bei höherer Temperatur, etwa 150—160°, findet bereits Verharzung des Anilinsulfats und Umwandlung in Sulfanilsäure statt.) Das ausgeschiedene Salz wird abfiltriert, mit Wasser zersetzt und die abgespaltene Schwefelsäure in der wässerigen Lösung nachgewiesen.

Schwefelsäureester werden auch durch Oxydation mit konz. H₂O₂ und etwas FeCl₃ in Eisessiglösung leicht in Schwefelsäure übergeführt⁴.

Quantitativ wird der Schwefel fast ausschließlich durch Lampenverbrennung bestimmt (s. S. 104). Wenn der Gesamtschwefel einschließlich etwaigen Sulfatschwefels u. dgl. zu bestimmen ist, ist Verbrennung in der Bombe (s. S. 103) oder, wegen der meist bestehenden Notwendigkeit, größere Ausgangsmengen anzuwenden, Bestimmung nach Grote-Krekeler (S. 102) bzw. nach Sielisch-Sandke (S. 100) erforderlich.

c) Aschengehalt.

Bestimmung s. S. 120. Gute Petroleumsorten enthalten höchstens 2 mg Asche im Liter. Wegen dieses geringen Aschengehalts ist für die Bestimmung mindestens 1 l Petroleum zu verwenden.

Das sog. Brechen des Petroleums, d. h. eine bisweilen bei längerem Stehen desselben auftretende Trübung, beruht auf der Anwesenheit von Na₂SO₄ oder

¹ Charitschkoff: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **3**, 57 (1896).

² E. Graefe: Petroleum **1**, 606 (1905/06).

³ F. Heusler u. Dennstedt: Ztschr. angew. Chem. **17**, 264 (1904).

⁴ Neuberg u. Mandel: Biochem. Ztschr. **71**, 196 (1915).

sulfosauren bzw. ätherschwefelsauren Salzen. Diese werden durch Filtrieren abgetrennt und nach Auswaschen mit Benzin näher geprüft.

d) Schwefelsäureprobe.

Gut raffiniertes Petroleum darf, mit 80%iger H_2SO_4 ($d_{15} = 1,73$) geschüttelt, die Säure höchstens sehr schwach gelb färben.

8. Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Brauchbarkeit zu Beleuchtungszwecken.

Gutes Leuchtöl soll in den handelsüblichen Lampen mit hellgelber (nicht rötlicher) Flamme brennen und zur Erzielung großer Lichtstärke auch, ohne zu rußen, die Einstellung einer großen Flammenhöhe gestatten. Dieser Bedingung entsprachen vor etwa 30 Jahren, d. h. zur Zeit der stärksten Verbreitung der Petroleumbeleuchtung, vorzugsweise die pennsylvanischen, überwiegend aus Paraffinkohlenwasserstoffen bestehenden Leuchtöle, denen auch die — vielfach von den amerikanischen Petroleumgesellschaften selbst vertriebenen — Lampen (Kosmosbrenner) angepaßt waren. Die geringere Leuchtkraft gewisser anderer, insbesondere rumänischer und indischer Öle erklärt sich nach den Untersuchungen von G. Kraemer und W. Böttcher¹ und M. Weger², sowie besonders nach denjenigen von L. Edeleanu und G. Gane³ durch den Gehalt dieser Öle an ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Letztere geben infolge ihrer kleineren Verbrennungswärme eine weniger heiße und daher auch weniger helle (rötlichere) Flamme als die wasserstoffreichen paraffinischen Öle. Hierzu kommt noch die Neigung der kohlenstoffreicheren Öle zum Rußen, welches nur durch Einstellung sehr niedriger Flammenhöhen zu vermeiden ist⁴.

Es sind zwar besondere, für aromatenreiche Öle geeignetere Lampen (Crownlampe, Reformbrenner, Flachbrenner von Luchaire) konstruiert worden⁵; sie haben aber keine große praktische Verbreitung gefunden, da olefin- und aromatenarme Leuchtöle reichlich zur Verfügung stehen und mit Hilfe des Edeleanuverfahrens (S. 145) auch aus allen, früher als ungeeignet geltenden Leuchtölestillaten in wirtschaftlicher Weise hergestellt werden können⁶. Die hierbei anfallenden Extrakte (in SO_2 löslichen Anteile)

¹ G. Kraemer u. W. Böttcher: Verhandl. d. Ver. f. Gewerbefl. 1887. S. 637.

² M. Weger: Chem. Ind. 1905, 24.

³ L. Edeleanu u. G. Gane: Rep. 3. internat. Petrol. Congr. 2, 665 (1907); vgl. auch L. Edeleanu: Ztschr. angew. Chem. 36, 574 (1923).

⁴ Eine entgegengesetzte, durch Danaila u. Mitarbeiter: Petroleum 26, 47 (1930); 28, Nr. 17, 1 (1932), vertretene Ansicht wurde von W. Grote u. E. Hundsdoerfer: ebenda 28, Nr. 28, 9 (1932), widerlegt.

⁵ Die Frage, ob kohlenstoffreichere Öle zur günstigsten Verbrennung stärkere oder schwächere Luftzufuhr erfordern als paraffinische, scheint noch nicht geklärt zu sein. Entgegen der meistens verbreiteten Ansicht von dem höheren Luftbedarf der „schwereren“ Öle wandte A. J. Stepanoff: Grundlagen der Lampentheorie, deutsch von S. Aisinman, 1906, ein, daß schwerere Öle wegen ihres im Vergleich zu leichteren Ölen langsameren Zuflusses zum Docht weniger Luft verbrauchen müßten. Stepanoff, dessen Buch vor Edeleanus chemischen Untersuchungen erschien, scheint aber unter „schwereren“ Ölen nicht aromaten- oder olefinreiche Öle, sondern Öle von höheren Siedegrenzen und höherer Viscosität verstanden zu haben.

⁶ L. Edeleanu: Journ. Inst. Petrol. Technol. 18, 900 (1932).

finden vielfache Verwendung, z. B. als Zusätze zu Kraftstoffen zum Antriebe von Automobil- oder Schweröl-Explosionsmotoren zwecks Verhinderung des Klopfens.

Methoden zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung s. S. 208 f.

9. Löslichkeit in Alkohol und Anilin.

Petroleum ist, wie alle leichten Erdölfractionen ($d_{15} < 0,835$), bei Zimmertemperatur in jedem Verhältnis mit absolutem Alkohol mischbar¹, dagegen im 3fachen Volumen 96%igen Alkohols nicht völlig löslich (s. S. 227).

In Anilin sind bei Zimmertemperatur vorwiegend die aromatischen und färbenden Bestandteile des Petroleums löslich; bei 100° sind Leuchtöle mit Anilin in jedem Verhältnis mischbar (vgl. Anilinpunkt, S. 210).

10. Flock-Test².

a) Für gewöhnliches Leuchtpetroleum. 300 ccm klares, nötigenfalls filtriertes Öl werden in einem mit Thermometer versehenen 500-ccm-Erlenmeyerkolben im Sandbad oder durch elektrische Heizung so erwärmt, daß nach 1 h die Temperatur 240° F (116° C) erreicht wird, und weitere 6 h auf 240—250° F (116—121° C) gehalten. Hierauf versetzt man das Öl durch Schwenken des Kolbens in kreisende Bewegung und beobachtet, ob dadurch ein etwa entstandener Bodensatz („flock“) aufgewirbelt wird. Tritt keine Trübung ein, so ist die Prüfung negativ ausgefallen; Verfärbung des Öles ist belanglos.

b) Für hochsiedendes Leuchtöl (Mineral seal oil). 300 ccm klares Öl werden wie bei a), jedoch um 10° F (5,56° C) pro min steigend, bis auf 450° F (232° C) erhitzt und 15 min auf dieser Temperatur gehalten. Wie bei a) wird dann sofort auf Bildung eines Bodensatzes geprüft und diese Prüfung nach Istd. Abkühlung des Öles auf Zimmertemperatur nochmals wiederholt.

11. Brennprobe und Leuchtwertsbestimmung.

Ohne praktische Brennversuche läßt sich der Brennwert eines Leuchtpetroleums auf Grund physikalischer und chemischer Prüfungen — bei normalen Siedegrenzen — nur dann beurteilen, wenn die Herkunft des Petroleums zweifellos feststeht.

Man stellt die für den praktischen Gebrauch des Petroleums ausschlaggebenden Lichtstärke-Messungen zweckmäßig mittels eines Bunsenschen Photometers mit Lummer-Brodhunschem Photometerkopf oder mittels eines Weberschen Photometers an.

Als Lichteinheit dient in Deutschland die Hefner-Altenecksche Amylacetatlampe bei 40 mm Flammenhöhe. Der Arbeitsraum ist sorgfältig zu ventilieren, wenn die Lichtemission dieser Lampe nicht schwanken soll. Wo elektrischer Strom und die erforderlichen Meßapparate vorhanden sind, benutzt man als Normale eine elektrische Glühlampe von z. B. 10 HK, deren Kerzenstärke von Zeit zu Zeit mit der Hefner-Lampe verglichen wird³.

In Amerika, England und Frankreich benutzt man als Lichteinheit die „internationale Kerze“:

$$1 \text{ internationale Kerze} = 1 \text{ amerikanische Kerze} = 1 \text{ Bougie décimale} = 0,104 \text{ Carcel} = 1,11 \text{ HK.}$$

¹ Aisinman: Dingers polytechn. Journ. **297**, 2 (1895); Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **4**, Nr. 12 u. 13 (1897).

² Technical Paper 323 B, S. 68/69, Meth. 130.1 und 130.2.

³ Die Amylacetatlampe bedarf dauernder Kontrolle der Flammenhöhe, der Luftfeuchtigkeit und Temperatur der Luft. Die Flamme ist gegen Luftzug sehr empfindlich. Bei der elektrischen Normalkerze fallen diese Mängel fort.

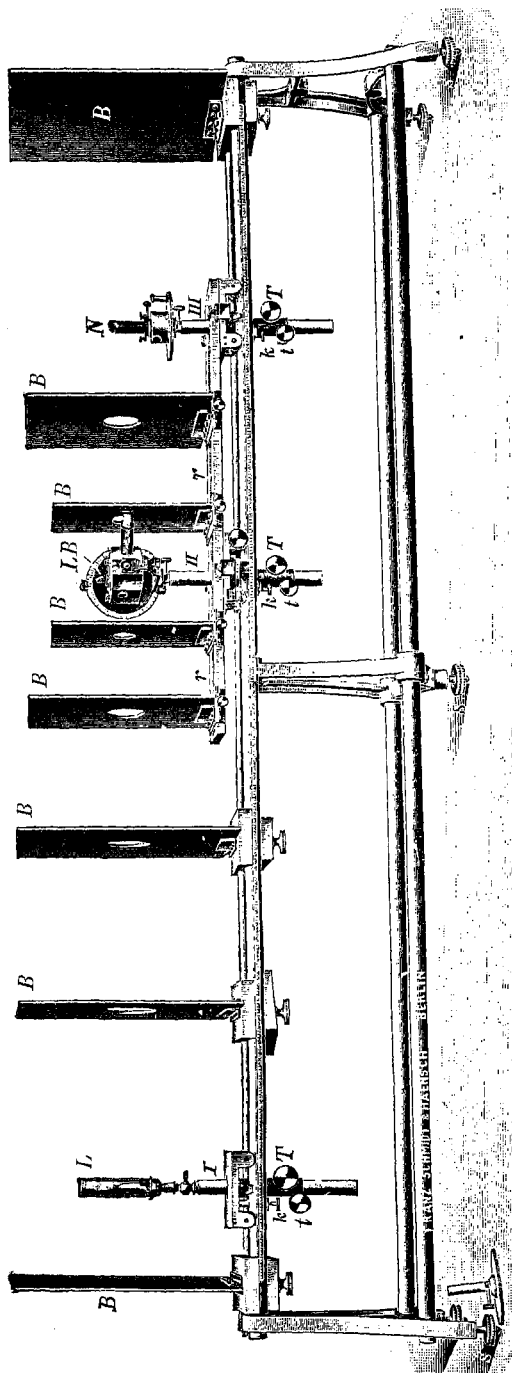


Abb. 117. Präzisionsphotometerbank.

a) Photometer.

α) Präzisionsphotometerbank der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt¹ (Abb. 117). Zwei mit Hartgummi überzogene Stahlrohre sind nebeneinander auf drei gußeisernen Böcken montiert und tragen drei auf je drei Rollen laufende Wagen I, II und III. Die Wagen besitzen in ihrer Mitte ein durch den Trieb *T* vertikal verschiebbares und durch *t* festzuklemmendes Stahlrohr. Auf die Stahlrohre sind aufgesetzt die Normallampe *N* (elektrische Normalbirne oder Amylacetatlampe nach Hefner), der Photometerkopf nach Lummer-Brodhun *LB* und die zu messende Lichtquelle *L*. Jeder Wagen trägt eine Klemmvorrichtung und eine Marke, mittels deren seine Stellung auf einer 2,5 m langen Millimeterteilung abgelesen wird. Die mit schwarzem Samt überzogenen Blenden *B* lassen nur das von *L* und *N* ausgehende Licht nach *LB* gelangen.

Zur Messung wird der Wagen mit dem Photometerkopf *LB* so lange verschoben, bis die Helligkeit des von *N* bzw. *L* auftreffenden Lichtes in *LB* gleich ist, d. h. bis im Gesichtsfeld die von der rechts befindlichen Lichtquelle beleuchteten

r_2 (Abb. 118)

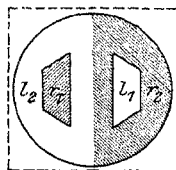


Abb. 118. Gesichtsfeld des Präzisionsphotometers.

ebenso hell erscheinen wie die von der linken Seite beleuchteten Teile l_1 und l_2 ,

¹ Hersteller: Schmidt & Haensch, Berlin S 42, Prinzessinnenstr. 16.

bzw. bis die Trennungslinie der beiden Hälften des Gesichtsfeldes verschwindet. Aus den an der Millimeterteilung abgelesenen Entfernungen von N bis $LB = a$ und von L bis $LB = b$ ergibt sich dann das Intensitätsverhältnis zu

$$L/N = b^2/a^2, \text{ demnach } L = N \cdot b^2/a^2$$

oder, wenn (im Falle der Amylacetatlampe) $N = 1$ ist, $L = b^2/a^2$.

β) Photometer nach Weber, einfach und handlich, für den Gebrauch in der Technik geeignet (Abb. 119).

Das Instrument¹ besteht aus einem feststehenden Tubus A mit dem Gehäuse für die Vergleichslichtquelle a — ein Benzinlämpchen von 20 mm Flammenhöhe bzw. eine elektrische Normallampe von 0,5 HK (2,5 V) oder 5 HK (12 V) — sowie dem um A als Achse drehbaren Tubus B .

Die vor Tubus B befindliche zu untersuchende Lichtquelle b (z. B. Petroleumlampe) beleuchtet ein Milchglas g , die konstante Lichtquelle a wirft ihr Licht auf Milchglas f . Ein Lummer-Brodhun-Würfel P , der hier eine etwas andere Form hat als bei dem unter α) beschriebenen Apparat, erzeugt im Okular O das in Abb. 120 gezeigte Bild, der mittlere Kreis wird durch das Licht der Versuchslampe, der Ring durch dasjenige der Vergleichslampe hervorgerufen.

Zunächst stellt man, teils durch Verstellen des Tubus A , teils durch Schwenken von B in vertikaler Richtung auf grelle Beleuchtung des inneren Kreises ein. Dann mißt man die Entfernung R der Versuchsflamme von der Milchglasplatte g und reguliert die Flammenhöhe der Vergleichsflamme auf 20 mm. Durch Drehen des Knopfes v , d. h. durch Verschieben des Milchglases f im Tubus A , bringt man Ring und Kreis auf gleiche Helligkeit und berechnet sodann aus der Entfernung R und der Entfernung r der Vergleichsflamme von der Milchglasplatte f , sowie aus einer Photometerkonstante C die gesuchte Lichtstärke nach der Formel

$$J = CR^2/r^2 \text{ Hefnerkerzen.}$$

Die Konstante C ist aus einer dem Apparat beigegebenen Tabelle zu entnehmen.

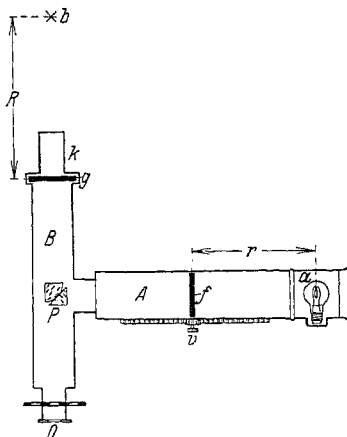


Abb. 119. Webersches Photometer.

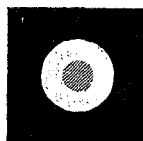


Abb. 120. Gesichtsfeld des Weberschen Photometers.

b) In Deutschland gebräuchliche Apparatur

e²

α) Konstruktion der Lampe, insbesondere Art der Luftzuführung, Höhe der Zylindereinschnürung über dem Brennerand und sonstige Zylinderform, Art des Dochtes usw., beeinflussen mehr oder weniger erheblich die Leuchtkraft und Brennfähigkeit des Materials. Man muß daher die für die Benutzung des zu prüfenden Petroleums in Frage kommende Lampenkonstruktion wählen, insbesondere aber bei vergleichenden Bestimmungen stets die gleiche Lampenart verwenden.

¹ Zu beziehen von Schmidt & Haensch, Berlin. Allgemeiner verwendbar, insbesondere auch zur Messung von Beleuchtungsstärken (Lux) ist das von der gleichen Firma hergestellte, allerdings auch teurere Universal-Photometer, das ebenfalls ein verbessertes Webersches Photometer darstellt.

² S. auch Eger: Die Destillationsprodukte des Erdöls in ihrer Verwendung als Leuchtöl. Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 6, 81 (1899); M. Albrecht: Über den Brennwert des russischen Petroleum. Ebenda 5, 189 (1898); Deutsche Verbandsbeschlüsse 1909; A. J. Stepanoff: Grundlagen der Lampentheorie. Stuttgart 1906; Prößdorf: Physikalisch-photometrische Petroleumuntersuchungen. Petroleum 3, 231 (1907/08).

Der Docht muß neu sein, vor der Prüfung bei 105° getrocknet und noch warm mit Petroleum gesättigt werden. Nach dem Anzünden wird er gleichmäßig so abgeschnitten und in der Hülse zusammengedrückt, daß die Flamme ohne Spitze brennt.

Die Versuchslampen müssen möglichst weite Ölbehälter für 700 ccm Versuchsfüllung besitzen, damit der Höhenunterschied zwischen Brennerrand und Ölniveau sich während des Brennens möglichst wenig ändert.

Als Versuchslampe benutzt man meistens einen 14"-Rundbrenner von 26 cm Zylinderhöhe, Höhe der Einschnürung 5 cm, Weite der letzteren 2,5 cm.

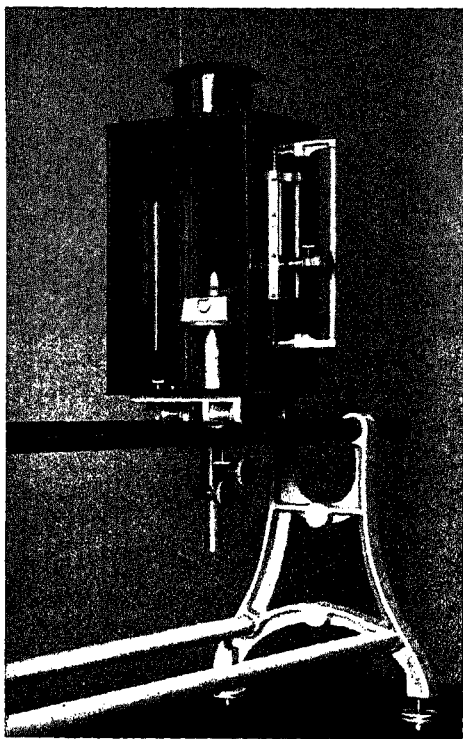


Abb. 121. Meßvorrichtung zur Bestimmung der Flammenhöhe.

bei genaueren Messungen mit Kathetometer und Fernrohr festgestellt.

Einige Petroleumsorten, insbesondere manche russischen Leuchtöle, bedürfen zur vollen Entfaltung ihres Brennwertes zu Anfang des Brennens einer niederen Flammenhöhe, die in den ersten 5 min etwa bis zur Einschnürung des Zylinders, dann langsam in der ersten Viertelstunde höher zu stellen ist, bis Zucken oder Rußen eintritt. Nachdem die Flamme $\frac{1}{4}$ h vor der ersten Lichtmessung auf die größtmögliche Höhe eingestellt ist, bleibt sie im weiteren Verlauf der Prüfung ungeändert. Die Einschnürungshöhe am Zylinder oder die Zylinderstellung sind so zu wählen, daß bei vollentwickelter Flamme das Maximum der Leuchtkraft erzielt wird.

Für naphthenreiche russische oder galizische Öle, sowie für die an schweren aromatischen Kohlenwasserstoffen reichen rumänischen und indischen Öle muß man besonders geeignete Brenner, z. B. den Reformrundbrenner¹, die Crown-Lampe oder die Lampe von Luchaire, verwenden. In der Praxis begnügt man sich, wenn die für ein bestimmtes Öl vorteilhafteste Brennerkonstruktion nicht bekannt ist, in der Regel mit 2 Brennversuchen auf den beiden Haupttypen (Kosmos- und Reformbrenner), da das von Prößdorf² für solche Zwecke geforderte Durchprobieren von etwa 30 verschiedenen Lampenkonstruktionen in den meisten Fällen zu zeitraubend ist. Bei diesem Verfahren besteht zwar die Möglichkeit, daß ein für diese beiden Typen ungeeignetes, auf besonderen anderen Brennern dagegen mit guter Lichtausbeute verbrennendes Öl zu ungünstig beurteilt wird; dieser Fehler ist aber bedeutungslos, da für die praktische Verwendung des Öles doch nur die handelsüblichen Lampentypen in Frage kommen.

β) Einstellung der Flammenhöhe. Die Flammenhöhe wird mit dem an einer senkrechten Skala verschiebbaren kleinen Visierrohr (Abb. 121),

¹ Bezugsquelle: Gebr. Wolff, vorm. Schuster u. Baer, Neheim-Ruhr, und Otto Müller A.-G., Köpenick.

² Prößdorf: Petroleum 3, 231 (1907/08).

γ) Die Lichtstärke wird erst bei voller Flammenhöhe und nach wenigstens $\frac{1}{2}$ std. Brennen, bei genauen Ermittlungen nach 1, 2, 3, 4, 5 und 6 h gemessen. Die stets bei längerer Brenndauer eintretende Helligkeitsabnahme soll weniger von einer Fraktionierung des Öles im Docht als von der allmählichen Dochtverkrustung herrühren, welche die Saugwirkung des Dochtes und somit die Ölzufuhr beeinträchtigt¹.

Die mangelhafte Brennfähigkeit mancher Petroleumsorten, insbesondere solcher mit hohem Gehalt an über 270° siedenden Teilen, zeigt sich gewöhnlich erst in der erheblichen Abnahme der Lichtstärke nach mehrstündigem Brennen.

δ) Den Verbrauch an Petroleum stellt man durch Wägung der Petroleumlampe vor und nach dem Brennversuch, bei sehr genauen Bestimmungen nach jeder photometrischen Messung fest; außer der mittleren Lichtstärke und dem Gesamtverbrauch gibt man auch den Verbrauch pro Kerzenstunde (durchschnittlich 2,5 bis 3,4 g) an und beobachtet gleichzeitig, ob Geruch auftritt; auch die Höhe und das Gewicht der verkohlten, mit Äther von anhaftendem Öl zu reinigenden Dochtschicht werden erforderlichenfalls festgestellt.

ε) Bei besonders eingehender Prüfung ergibt eine Destillation des nach dem Verbrennen der Hälfte des Öles in der Lampe zurückbleibenden Teils ein Urteil über die gleichmäßige Zusammensetzung des Öles vor und nach dem Brennen.

c) Amerikanisches Prüfverfahren.

In England und Amerika² stellt man bei der Brennprobe in erster Linie den Ölverbrauch und das Verhalten des Öles bei längerer Brenndauer fest; photometrische Messungen werden nur in besonderen Fällen vorgenommen.

Das amerikanische Prüfgerät besteht aus der „Standard Saybolt-Prüflampe“ (Abb. 122) aus Messing mit „Macbeth-Evans pearl top-Zylinder Nr. 514“ und „Miller sun hinge-Brenner Nr. 2“ (Abb. 123). Formen und Maße von Lampe, Zylinder und Brenner sind in allen Einzelheiten genau festgelegt (über 60 einzelne Maßangaben). Als Docht ist Docht „B“ der American Wick Co. oder ein ähnlicher Docht Nr. 2 zu verwenden.

Nach Einfüllen von 850 cem Öl wird die Lampe angezündet und die Flammengröße durch Regulierung des Dochtes mittels der Stellschraube bzw. durch Beschneiden der Dochtränder entsprechend Abb. 123 so eingestellt, daß Höhe und größte Breite je $1\frac{3}{4} \pm \frac{1}{16}$ '' ($44,4 \pm 1,6$ mm) betragen. Die Flammengröße wird mit einer Meßvorrichtung ähnlich Abb. 121 kontrolliert.

Nach 1std. Brennen reguliert man, wenn nötig, nochmals die Flammengröße, wägt die brennende Lampe auf 1 g genau und bestimmt durch abermalige Wägung nach weiteren 60 min Brenndauer den anfänglichen stündlichen Ölverbrauch (in der Regel 43 ± 2 cem).

Obne weitere Regulierung läßt man die Lampe nun weiterbrennen, gewöhnlich insgesamt 24 h, wobei nach je 8 h Brenndauer — ohne Unterbrechung des Versuchs — Petroleum bis $\frac{1}{4}$ '' (6 mm) unter dem Rand des Ölbehälters nachgefüllt wird.

Zu Ende des Versuchs werden Höhe, Breite und sonstiges Aussehen der Flamme sowie der Zustand des Zylinders und Dochtes und der durchschnittliche Ölverbrauch festgestellt. Letzterer soll bei Doppelversuchen um nicht mehr als 2 cem/h differieren.

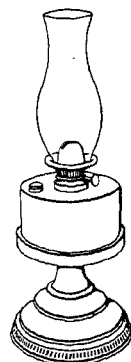


Abb. 122.
Standard-
Saybolt-
Prüflampe.

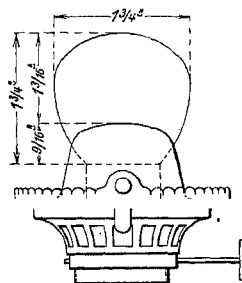


Abb. 123. Miller sun hinge-
Brenner Nr. 2.

¹ Engler-Höfer: Das Erdöl, 1. Aufl., Bd. 4, S. 549.

² Bureau of Mines, Technical Paper 323 B, Washington 1927, S. 73, Methode 210. 61; A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 38, Meth. D 187—30.

Bei sog. „Mineral seal oil“ oder „Mineral colza oil“, d. h. schwerem Leuchtöl von hohem Flammpunkt ($> 250^{\circ}\text{F} = 121^{\circ}\text{C}$ nach Cleveland), wird die Brennprobe mittels einer anderen, dem Charakter des Öles angepaßten Lampe und nach etwas abweichender Vorschrift vorgenommen, desgleichen bei „Long-time burning oil“ für Eisenbahn-Signallaternen¹.

12. Heizwert.

Die Bestimmung (Ausführung s. S. 79f.) ist für Petroleum, das als Treiböl oder Heizöl benutzt wird, wichtig. Die Heizwerte verschiedener Petroleumproben vom spez. Gew. 0,793–0,812 und Fp. 22–37,5° betragen 11011–11101 cal/g.

13. Unterscheidung von Petroleumsorten verschiedener Herkunft.

Die für diesen Zweck vor langer Zeit angegebenen Verfahren beruhten darauf, daß die untersuchten amerikanischen Öle stärker ungesättigten Charakter zeigten als russische, galizische oder andere Vergleichsöle. Da aber der natürliche Olefingehalt der meisten Erdöle sehr gering ist, so dürfte das von Utz², Weger³, Graefe⁴ u. a. seinerzeit festgestellte größere Halogenaufnahmevermögen der amerikanischen Öle mehr auf die Herstellung (Crackung bei der Destillation⁵ bzw. Beimischung von durch Crackung erhaltenem Petroleum) als auf den Ursprung der Öle zurückzuführen und somit für diesen an sich nicht charakteristisch sein. Zudem wurde früher unter „amerikanischem“ Erdöl in erster Linie pennsylvanisches Öl verstanden; die große Zahl der heute auf dem Markt befindlichen, chemisch sehr verschiedenartigen amerikanischen Öle (Texas, Kalifornien, Mexiko, Venezuela usw.) macht eine einheitliche analytische Abgrenzung „amerikanischer“ von russischen (ebenfalls untereinander verschiedenen), rumänischen, polnischen usw. Ölen von vornherein unmöglich.

III. Lieferbedingungen.

Lieferbedingungen für Leuchtöle s. Tabelle 58. Für Traktorentreibstoffe schreibt z. B. die Ford Motor Company Folgendes vor: Kerosinfraktion aus Erdöl, 95 % zwischen 300 und 550° F (149 und 288° C) siedend (Engler-Destillation); $d_{15,6}^{15,6}$ 0,7955–0,8187; Fp. (im geschlossenen Elliott-Apparat) nicht unter 120° F (48,9° C); Bp. nicht unter 145° F (62,8° C); klar, absolut neutral, Doctor-Test „süß“.

¹ Technical Paper 323 B, S. 69 u. 72, Meth. 210.32 und 210.42 sowie A.S.T.M.-Meth. D 219–30 u. D 239–30; I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 38. 1929.

² Utz: Petroleum **2**, 43 (1906/07).

³ Weger: ebenda **2**, 101 (1906/07).

⁴ Graefe: Ztschr. angew. Chem. **18**, 1580 (1905); Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **12**, 271 (1905).

⁵ Holde: Eindrücke vom 8. Internat. Kongreß für angewandte Chemie, New York, 1912; Chem.-Ztg. **37**, 2, 53, 86, 129, 158 (1913).

Tabelle 58. Lieferbedingungen für Leuchtöle.

Aufsichtende Behörde	Bezeichnung	Spez. Gew. höchstens	Farbe	Flamm- punkt mindestens	Schmelz- punkt höchstens %	Siedeanalyse nach Engler	Sonstige Anforderungen
Deutsche Reichsbahn (Ausgabe 1928)	Petroleum	galizisch 0,812 (20°) amerikanisch, russisch, rumanisch 0,820 (20°)	in 10 cm dicker Schicht klar, farblos bis höchstens schwach gelblich	24° C (Abel)	—	Siedebeginn über 100°; unter 150° nicht über 10%, über 300° nicht über 10%	Gut gereinigt, frei von Naphthen- und Sulfosäuren und deren Salzen, Wasser und sonstigen Verunreinigungen. Geruch schwach. Muß, 1 h auf —15° abgekühlt, flüssig bleiben und darf sich höchstens schwach trüben. Muß mit hellleuchtender, nicht rußender Flamme brennen, darf keinen Geruch verbreiten, den Docht nur schwach verkusten und in 16 h nicht mehr als die Hälfte an Leuchtkraft verlieren.
Naphthasyn- syndikat der USSR., Moskau Dgl.	Petroleum	0,830 (15°)	nicht dunkler als 2,8 (Wilson) ¹	28° C (Abel)	—	—	—
Italienische Normen- kommission (1928)	Pirionaphit	0,865 (15°)	nicht dunkler als 3,0 (Wilson) ¹ farblos	100° C (Pensky- Martens) 21° C (Abel)	—	—	—
USA- Regierung (1927)	Petrol	—	nicht dunkler als Nr. 16 (Saybolt)	115° F (46° C) (Tag closed test)	0,125	Siedeschluß höchstens 625° F (329° C)	Neutrale Reaktion; Abwesenheit von Feuchtigkeit und Verunreinigungen.
Dgl.	Kerosene	—	nicht dunkler als Nr. 21 (Saybolt)	Dgl.	0,10	Siedeschluß höchstens 600° F (316° C)	Trübungspunkt unter 50° F (—15° C). Bei der Brennprobe 16std. stetiges Brennen. „Flock-Test“ (s. S. 237) negativ.
Dgl.	Long-time burning oil	—	nicht dunkler als Nr. 21 (Saybolt)	Dgl.	0,10	Siedeschluß höchstens 600° F (316° C)	Trübungspunkt unter 0° F (—18° C); Doktor-Test und Flock-Test negativ. Bei der Brennprobe sollen 650 cem Öl mindestens 120 h lang brennen.
Dgl.	Mineral seal oil	—	nicht dunkler als Nr. 16 (Saybolt)	250° F (121° C) (Cleveland)	—	—	Flock-Test negativ. Trübungspunkt unter 32° F (0° C). Neutrale Reaktion. Bei der Brennprobe sollen 570 cem Öl mindestens 20 h lang brennen.

¹ Die Bestimmung wird jedoch nicht im Wilson-, sondern im Stammer-Colorimeter vorgenommen.

D. Putzöle.

Als Putzöle für Maschinen dienen hauptsächlich die etwas höher als Leuchtöl siedenden, in den wertvolleren Produkten (Leuchtöl, Schmieröl) nicht unterzubringenden Teile des Erdöls, gelegentlich wurden früher auch über 100° siedende Benzine benutzt. Abweichungen von den angeführten Siedegrenzen finden sich aber nicht selten, so daß auch benzinartige Produkte mit Siedebeginn 70° vorkommen.

Putzöle sollen keine Steinkohlenteeröle oder kresothaltigen Braunkohlenteeröle enthalten, da diese leicht gesundheitsschädlich (hautreizend) wirken.

Die Putzöle sind im Gegensatz zu den in absolutem Alkohol wenig löslichen Schmierölen im doppelten Volumen absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur löslich, mitunter auch in jedem Verhältnis damit mischbar. Sie entflammen je nach den Siedegrenzen im Pensky-Apparat zwischen 70 und 155° (vereinzelte bei 38°), meistens unter 100° , im offenen Tiegel zwischen 80 und 162° .

Lieferbedingungen der Deutschen Reichsbahngesellschaft s. Tabelle 79, S. 350.

E. Gasöle.

(Bearbeitet von W. Bleyberg.)

I. Allgemeines.

Unter „Gasöl“ versteht man die weder als Leuchtöl noch als Schmieröl unmittelbar verwendbaren, etwa zwischen 190 und 370° bei Atmosphärendruck siedenden Mittelfraktionen, die gegenwärtig überwiegend als Treiböle für Diesel- oder Glühkopfmotoren benutzt oder durch Cracking in Benzin umgewandelt werden. Nur ein kleiner Teil dieser Öle wird noch, wie der Name besagt, zur Gewinnung von Ölgas benutzt¹.

In der deutschen Mineralöl-Zollordnung wird der Ausdruck „Gasöl“ nicht gebraucht; Gasöl von $d_{15} > 0,830$ unterliegt daher in der Regel dem Schmierölzoll, jedoch bestehen Vorzugstarife für Gasöl von d_{15} zwischen $0,830$ und $0,880$ zum Betriebe von Dieselmotoren beim Bezug auf besonderen Zollerlaubnisschein².

Nach dem Frachttarif der Deutschen Reichsbahn fällt Gasöl in die billige Tarifklasse „F“, wenn es $d_{20} > 0,835$, E_{20} höchstens $2,6$ und $Fp. > 50^{\circ}$ zeigt³.

Bei der Ölgasbereitung⁴ läßt man das Öl in glühende Retorten tropfen, in denen es sich in Gas, Teer und Koks zersetzt, und zwar erhält man aus 1 kg Öl $500-600$ l Gas, $300-400$ g Teer und $40-60$ g Koks. Bei diesem

¹ Auch andere Öle (rohes Erdöl, Schiefer-, Braunkohlenteeröle) können, wenn sie sich anderweitig nicht wirtschaftlicher verwerten lassen, vergast werden. Neuerdings ist man besonders bei Gaswerken bestrebt, den heute vielfach unverkäuflichen Teer wieder in die Retorten zurückzugeben und dadurch die Gasausbeute zu erhöhen. Über geeignete Apparaturen hierzu vgl. J. Gwosdz: Erdöl u. Teer 8, 267 (1932).

² Petroleum Vademecum, 9. Aufl., 2. Teil, S. 31. 1932.

³ Petroleum 15, 237 (1918/19).

⁴ S. auch W. Frankenstein: Erdöl u. Teer 5, 476, 496, 512 (1929).

Prozeß spielt der Zeitfaktor eine große Rolle¹. Ein Gleichgewicht wird bei der Herstellung des Gases aus Erdölkohlenwasserstoffen nicht erreicht, da erneutes Durchleiten des entstandenen Gases durch den Ofen die Zusammensetzung ändert und die Ölfußgeschwindigkeit den Verlauf des Vergasungsprozesses erheblich beeinflusst.

Bei der Erzeugung von Wassergas aus Wasserdampf und glühendem Koks entsteht in der Periode des Warmblasens Generatorgas, mit dem man die mit Schamottesteinen ausgesetzten Vergasungsapparate (Carburatoren) heizt; läßt man in diese Carburatoren unter gleichzeitigem Einblasen von Wassergas Gasöl tropfen, so erhält man ein Gemisch von Wasser- und Ölgas, das genügende Leucht- und Heizkraft besitzt, um zur Vermischung mit Steinkohlengas zu dienen.

Der Wert der zur Gaserzeugung dienenden Öle wird, da eine Prüfung auf Verfälschungen nicht in Frage kommt, in erster Linie nach ihrem Vergasungswert, d. h. Gasausbeute und Heizwert des gewonnenen Gases, beurteilt. Das von Hempel² „Effektzahl“ genannte Produkt dieser beiden Größen bleibt in den Grenzen von $\pm 40^0$ um die günstigste Vergasungstemperatur ($745-790^0$) konstant, indem mit steigender Temperatur die Gasausbeute zunimmt, der Heizwert des Gases aber infolge veränderter Gaszusammensetzung (Olefine, Paraffine und Wasserstoff) sinkt.

S-Gehalt des Gasöles stört nicht, da nach der Reinigung des Gases in diesem nur wenig S zurückbleibt. So ergab ein Öl mit 1% S nach der Vergasung nur $\frac{1}{4}-\frac{1}{3}$ g S pro cbm Gas.

Lieferbedingungen der Deutschen Reichsbahngesellschaft s. Tabelle 79, S. 350.

II. Prüfungen.

Die für die Verwendung der Gasöle zum Betriebe von Dieselmotoren erforderlichen Eigenschaften und ihre Prüfung s. Abschnitt „Treiböle“, S. 253.

1. Vergasungswert.

Zur Bestimmung dieser wichtigsten Eigenschaft eignen sich am besten kleine Versuchsgasanstalten, deren Einrichtung freilich der Kosten wegen nur für Spezialfabriken und -institute in Frage kommt. Die Anlage einer solchen Versuchsgasanstalt zeigt Abb. 124³.

Für Prüfungen im Laboratorium dient der Vergasungsapparat von Wernecke⁴ (Abb. 125), der sich bei der Prüfung von Gasölen nach Angaben aus der Technik⁵ gut bewährt hat und z. B. in früheren Jahren in den Lieferbedingungen einzelner deutscher Eisenbahnverwaltungen vorgeschrieben war. Es wird die Gas- und Teerausbeute von 100 ccm Öl ermittelt.

¹ M. C. Withaker u. C. M. Alexander: Journ. Ind. engin. Chem. 7, 484 (1915).

² Hempel: Journ. Gasbel. 58, 53, 77, 101, 137, 155 (1910).

³ Graefe: Laboratoriumsbuch, S. 160.

⁴ Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N 65, Scharnhorststr. 22.

⁵ Privatmitt. von D. Eisenlohr vom 19. 3. und 20. 5. 1902 an D. Holde.

Das in den Hofmannschen Fülltrichter *s* eingefüllte Öl gelangt durch den Glaszylinder *i* und das U-Rohr *h* nach der Vergasungsretorte *g*. Die vergaste Ölmenge wird durch Wägung der Füllvorrichtung *s i h k* vor und nach dem Versuch, die entstandene Koks- und Teermenge durch Wägung der Retorte *g* und des Teerabscheiders *oo₁* ermittelt. Durch das mittels Schraube zu regulierende Nadelventil *k* gelangt das Öl über die Verteilungsglocke *m* nur tropfenweise auf die rotglühenden Retortenwände.

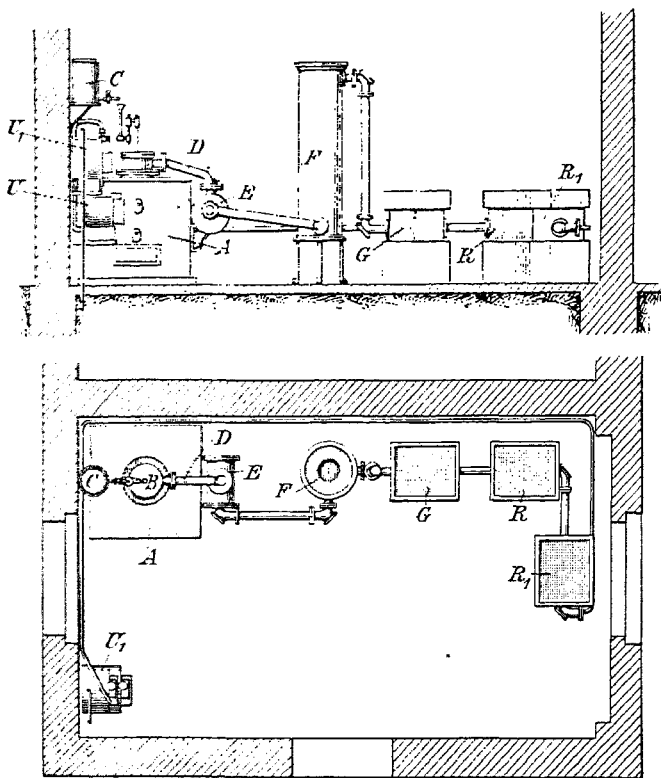


Abb. 124. Versuchsanstalt. *A* Ofen; *B* Vergasungskessel; *C* Ölbehälter; *D* Gasableitungsröhre; *E* Vorlage; *F* Teerabscheider; *G* Reiniger mit Putzwolle; *R* Reiniger; *U* Gasuhr.

Nach Anheizung der Retorte durch Brenner *d* auf Rotglut wird die Nadel zunächst so weit als angängig zurückgeschraubt. Die Ölfüllung ist durch Drehen des Glasstabes im Fülltrichter so zu bemessen, daß das Öl im Zylinder *i* stets in der Nähe der Nullmarke schwankt und 10—30 Tropfen Öl in 1 min vergasen. Die Tropfenzahl wird bei der Füllung des Zylinders *i* bis zur Nullmarke bestimmt. Während der Vergasung sind Schwankungen der Tropfenzahl und Heizung tunlichst zu vermeiden. Zur Kondensation der Teerdämpfe dienen der Teerabscheider *oo₁* und das Kondensationsrohr *r*; hieran schließt sich ein Gasometer zur Sammlung und Messung des entwickelten Gases.

Verstopfungen des Abzugrohres *l* der Retorte, welche den Druck am Ölniveau im Füllzylinder *i* steigern würden, werden durch den Schaber *n* ohne Unterbrechung des Versuches beseitigt. Braune Färbung des Gases und Dunkelfärbung des Teeres zeigen normale Vergasung, weißes Gas und hellbrauner Teer unvollkommene Zersetzung an.

Den Werneckeschen Apparat hat Hempel etwas abgeändert, indem er durch eine Ringschraube das Gasentbindungsrohr gasdicht auf seinen Sitz preßte; hierdurch wird verhindert, daß Öl unvergast abdestilliert.

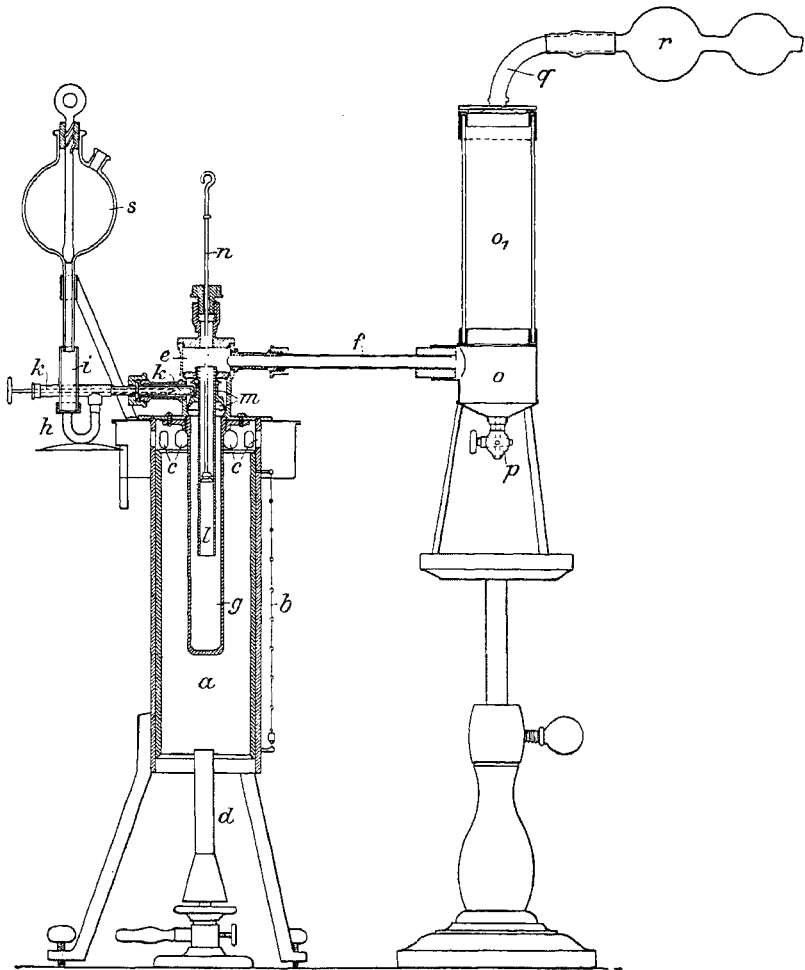


Abb. 125. Vergasungsapparat nach Wernecke.

Obwohl die Versuchsergebnisse auf diesem Apparat wesentlich besser übereinstimmen als auf dem ursprünglichen Werneckeschen, so sind sie doch nicht ausreichend, da sich keine Temperaturkonstanz erzielen läßt. Der abgeänderte Apparat ist aber insofern brauchbar, als er die relativen Unterschiede der Öle annähernd zum Ausdruck bringt; für exakte Bewertungen jedoch erscheint er wegen der Abweichungen von den Resultaten des Großbetriebs ungeeignet.

2. Siedeverhalten.

In England ist für Öle, die zur Gaserzeugung dienen sollen, folgende Destillationsprüfung vorgeschrieben¹:

Man füllt mindestens 300 ccm Öl in einen 500 ccm fassenden Destillierkolben, dessen Kugel vollständig in ein Sandbad eingebettet und dessen Oberteil mit Asbestpapier abgedeckt ist. Als Kühler dient ein Messingrohr (entsprechend der S. 163 beschriebenen A.S.T.M.-Apparatur), das mit Wasser von höchstens 21° zu kühlen ist. Das Thermometer soll ein 5,5—7 mm dickes, 40 cm langes Stabthermometer sein, das von 0—400° C in 1/1° C geteilt ist und dessen Nullpunkt 25—35 mm über dem Boden des Quecksilbergeäßes liegt.

Man destilliert das Öl langsam, so daß der Temperaturanstieg bis 350° mindestens 45 min dauert, und fängt das Destillat in Fraktionen von je 10% auf, deren Siedegrenzen und spez. Gew. festgestellt werden. Bei 350° unterbricht man die Destillation und bestimmt Volumen und spez. Gew. des Rückstandes.

3. Crackung.

Die als Crackung oder Ölsplattung bezeichnete Zersetzung der mittleren oder schweren Öle (vorzugsweise der Gasöle) unterscheidet sich von der oben beschriebenen „Vergasung“ dadurch, daß man nicht gasförmige, sondern niedrigmolekulare flüssige Spaltprodukte (Benzin, früher auch vielfach Leuchtpetroleum) erzielen will. Zu diesem Zweck müssen die Temperaturen bei der Crackung im allgemeinen bedeutend niedriger sein (z. B. 420 bis 430°) als bei der Vergasung. Eine normale Laboratoriumsapparatur zur Bestimmung der beim Cracken erzielbaren Ausbeuten an Benzin, Schweröl, Koks und Gas läßt sich aber deshalb nicht angeben, weil es eine sehr große Zahl verschiedener Crackverfahren gibt, die bei dem gleichen Ausgangsmaterial nach Art und Menge verschiedene Crackprodukte liefern (s. auch S. 177). Die Faktoren, von denen die Ausbeuten abhängen, sind außer der Temperatur: Art und Dauer der Erhitzung (periodisch oder kontinuierlich, einmal oder wiederholt, in Kesseln oder Röhren, in flüssigem oder dampfförmigem Zustand), Höhe des Druckes (z. B. 10—60 at), Anwendung von Katalysatoren (z. B. AlCl_3), sowie Konstruktion der ganzen Apparatur. Laboratoriumsackversuche mußten daher mit einer möglichst getreuen Nachbildung der im Einzelfall in Frage kommenden Großapparatur ausgeführt werden.

Es sind indessen einige einfachere Apparate angegeben worden, mittels deren man wenigstens verschiedene Öle bezüglich ihrer Crackeigenschaften miteinander vergleichen kann, z. B. von Roy Cross² und von H. Sydnor und A. C. Patterson³.

Der erstgenannte Apparat (Abb. 126) besteht aus einem auf 200 at Druck geprüften zylindrischen Gefäß *a* von 10 cm Weite und 1 1/2 l Inhalt (4zölliges Gasrohr), welches mit Thermometerstutzen *b*, Manometer *f* und Gasableitungsrohr *d* nebst Ventil *e* ausgerüstet ist. In dem Apparat sollen 500 ccm Öl innerhalb 1 h auf 420° C bzw., wenn dann noch nicht 50 at Druck erreicht sind, auf höchstens 430° erhitzt und 1 1/2 h auf dieser Temperatur gehalten werden. Die hierbei gebildeten Crackgase werden nach Abkühlen des Apparats durch Öffnen des Ventils

¹ I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl. S. 40. 1929.

² Roy Cross: Handbook of Petroleum, 2. Aufl., S. 664, 1928; nach H. Burstin: Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie, S. 107. Berlin: Julius Springer 1930.

³ H. Sydnor u. A. C. Patterson: Ind. engin. Chem. **22**, 1237 (1930); vgl. Petroleum **28**, Heft 17, Mitt. der I.P.K., S. 7 (1932).

in einen Gasometer geleitet und gemessen, das Öl herausgegossen und gewogen und der an den Gefäßwänden sitzende Koks herausgekratzt und gleichfalls gewogen. 100 cm des Öles werden zur Feststellung der Benzinausbeute (bis 200° siedend) der Engler-Destillation unterworfen.

Die Apparatur von Sydnor und Patterson (Abb. 127) dient — im Gegensatz zur vorstehend beschriebenen — zur Crackung des Öles im Durchlaufverfahren (Tube-and-Tank-System).

Das zu untersuchende Öl wird mittels der Pumpe *P* unter Crakungsdruck durch die in einem elektrisch geheizten Bleibad befindliche Heizschlange *H* (Vorwärmer) in die mittels eines elektrischen Ofens auf 855–860° F (460° C) geheizte Reaktionskammer *R* gepumpt, deren Temperatur an drei Stellen durch Thermoelemente *T* gemessen wird. Durch das Entspannungsventil *V*, durch welches der Druck (z. B. 750 Pfund/Quadratzoll = etwa 53 kg/cm²) in *R* geregelt wird, gelangen die Reaktionsprodukte in die Fraktionierkolonne *F*, aus der oben das leichtsiedende Destillat, in der Mitte das zirkulierende Gasöl und am Boden das Heizöl abgetrennt werden. Da zufolge der verhältnismäßig geringen Beschickung nur kleine Wärmemengen in die Apparatur gelangen und die Strahlungsverluste groß sind, muß nicht nur die Reaktionskammer *R*, sondern auch die Fraktionierkolonne *F* der Laboratoriumsapparatur beheizt werden. Das entstandene Gas wird vom leichtsiedenden Destillat abgetrennt und gemessen. Man kann mit der Apparatur sowohl Crackversuche mit Zirkulation wie auch einfache Durchlaufversuche ausführen. Im ersten Fall arbeitet die Pumpe *P* auf den Behälter *A*, in welchem dem zirkulierenden Gasöl Rohöl zugemischt wird, so daß ein Gemisch in den Kreislauf gelangt, im zweiten Fall fällt das zirkulierende Gasöl weg und die Pumpe fördert unmittelbar Rohöl aus *S* in die Apparatur.

Mittels einer besonderen Röhrenapparatur, welche nicht nur das Arbeiten bei verschiedenen Temperaturen und Drucken, sondern auch die Zumischung von Fremdgasen in regelbarer Menge gestattet, untersuchten Ubbelohde, Philippide und Schülke¹ systematisch die Abhängigkeit der bei der Zersetzung von pennsylvanischem und rumänischem Leuchtöl entstehenden Produkte von Druck (bis 30 at), Temperatur (400 bis 700°), Durchflußgeschwindigkeit des Öles, Art und Menge der zugemischten Fremdgase (Blaugas, Wasserstoff), sowie von der Gegenwart von Kontaktstoffen (Fullererde, Kaolin).

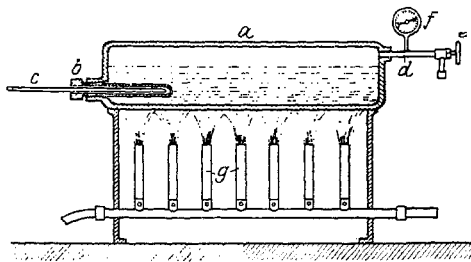


Abb. 126. Laboratoriums-Crackapparat nach R. Cross.

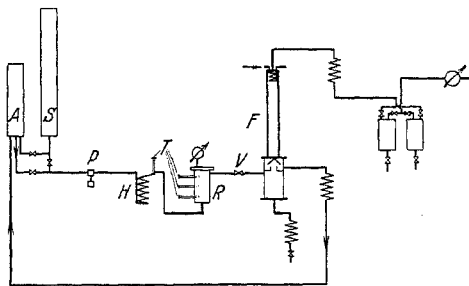


Abb. 127. Laboratoriums-Crackanlage nach Sydnor und Patterson.

¹ St. Philippide: Dissertation Karlsruhe 1914; Petroleum 28, Nr. 51 (1932); E. Schülke: Dissertation Tübingen 1914. Nähere Beschreibung der Apparatur s. 6. Aufl. dieses Buches, S. 169.

F. Heizöle.

(Bearbeitet von W. Manasse.)

I. Technologisches.

Unter Heizölen versteht man in Deutschland im allgemeinen rohe Erdöle und deren flüssige Destillationsrückstände sowie Steinkohlen-, Braunkohlen- und Schieferteeröle. Der englisch-amerikanische Ausdruck „fuel oil“ ist wesentlich umfassender, da er keinen Unterschied zwischen den zur Kesselbeheizung und den zum Motorenbetrieb verwendeten Ölen macht, also auch Diesel-Treiböle und die Kraftstoffe des Explosionsmotors einbezieht und diese allenfalls als „motor fuels“ näher kennzeichnet. (Näheres über Treiböle s. S. 253.)

Die Verarbeitung des rohen Erdöls auf Heizöl geht — wenn man von den bei der Druckdestillation entstehenden Rückständen absieht, die eine günstigere Verwertung als für Heizzwecke nicht zulassen — schon aus Sicherheitsgründen mindestens so weit, daß das Rohöl von den leichtentzündlichen Benzinanteilen befreit wird. In den meisten Erdölproduktionsländern wird jedoch außer dem Benzin auch das Leuchtöl abdestilliert, bevor die Destillationsrückstände — in Rußland „Masut“ oder „Astatki“, in Rumänien „Pacura“, in USA. „topped crude“ genannt — als Heizöl Verwendung finden. Für die Verarbeitung auf Heizöl kommen in erster Linie diejenigen Erdölsorten in Betracht, welche wie die asphaltreichen kalifornischen und mexikanischen Rohöle zur Gewinnung von Schmieröl weniger geeignet sind.

Für die Beantwortung der Frage, ob ein Rohöl besser auf hochwertige Handelsprodukte oder auf Heizöl zu verarbeiten ist, ist indessen seine Qualität allein nicht immer ausschlaggebend. Kohlenarmut des Landes, mangelnde Transport- oder Absatzmöglichkeit für Schmieröl und andere Gründe können dazu führen, Rohölrückstände, die vorzügliche Schmierölsorten liefern, zu verfeuern (z. B. in Rußland und Rumänien). Andererseits werden in neuerer Zeit auch solche Rohöle, die man früher für die Schmierölgewinnung als ungeeignet betrachtet hat, vielfach auf hochwertige Handelsprodukte verarbeitet.

II. Anforderungen.

Frühzeitig wurde in den Anforderungen, die man an Heizöle stellte, auf genügend hohen Flammpunkt (Feuersgefahr) und hinreichendes Fließvermögen in der Kälte Wert gelegt. Gegenwärtig fordert die englische Admiralität von einem Heizöl nachstehende Eigenschaften:

Fp. (P.-M.) mindestens 79,5° C, E_0 höchstens 345¹, S höchstens 0,75%², SZ. höchstens 0,1, Wasser höchstens 0,5%, keine groben festen Fremdkörper (das Öl muß sich durch ein Drahtnetz von 16 Maschen je Zoll pumpen lassen).

Vom Bureau of Mines, Washington, werden zur Zeit 4 Sorten Heizöl unterschieden, die nachstehenden Anforderungen genügen sollen³:

¹ Entsprechend 1000 sec Redwood Nr. II. Der Wert erscheint außerordentlich hoch.

² Auch Heizöle von höherer Viscosität und bis zu 3% Schwefelgehalt werden zugelassen.

³ Technical Paper 323 B. „Master Specification for Lubricants and Liquid Fuels“, 1927.

Tabelle 59. Lieferbedingungen für Heizöle (amerikanische Kriegs- und Handelsflotte).

Heizölsorte	Fuel Oil (Navy Standard)	Bunker Fuel Oil A	Bunker Fuel Oil B	Bunker Fuel Oil C
Fp. (P.-M.) mindestens °C	65,6 ¹	65,6 ¹	65,6	65,6
E höchstens	29,2 (25°)	29,2 (25°)	29,2 (50°)	87,6 (50°)
Schwefel höchstens %	1,5	—	—	—
Wasser + mech. Verun- reinigungen höchstens %	1,0	1,0	1,0	2,0 (Mech. Ver. 0,25)

Die Forderung eines Mindestheizwertes von 10000 cal/g, welche die amerikanischen Lieferungsbedingungen anfänglich enthielten, ist neuerdings fallen gelassen worden. Vorstehende Bedingungen gelten auch für Diesel-Treiböle (s. S. 253); sie tragen dem hohen Schwefelgehalt einzelner, insbesondere mexikanischer Rohölsorten dadurch Rechnung, daß wenigstens für die Handelsflotte Höchstgrenzen für den Schwefelgehalt nicht mehr aufgestellt werden. Die Befürchtung, daß der Schwefelgehalt des Heizöls zu Schädigungen der Kessel Anlaß geben könnte, hat sich als ungerechtfertigt erwiesen, da die bei der Verbrennung entstehende schweflige Säure nur an kühleren Stellen einwirken kann, wo sie sich mit dem Wasserdampf niederschlägt. Unabhängig vom Bureau of Mines haben auch zahlreiche amerikanische Eisenbahngesellschaften Lieferungsbedingungen für Heizöle aufgestellt².

Die Anforderungen der deutschen Marine waren früher den Steinkohlenteerölen angepaßt, nicht allein im Hinblick auf die Versorgungsmöglichkeit, sondern auch mit Rücksicht darauf, daß diese Öle beim Ausfließen im Wasser untersinken, während leichtere Sorten auf dem Wasser schwimmen und in Brand geraten können.

Den Vorzug des über 1 liegenden spez. Gew. besitzt auch das in Amerika erprobte Kohlenheizöl (Colloidal fuel)³, ein aus 45 % Heizöl, 20 % Teer und 35 % Kohlenstaub bestehendes, angeblich sehr haltbares Gemisch, in welchem die Kohle unter Zuhilfenahme eines suspensionsförmigen Mittels (Fixateur) in der Schwebe gehalten wird.

In den letzten Jahren wurden in der deutschen Kriegsmarine⁴ — bei Bezug aus dem Inlande — ausschließlich Braunkohlenteer- und Steinkohlenteerheizöle verwendet, die durchschnittlich folgende Eigenschaften aufwiesen:

Braunkohlenteerheizöl. d_{20} 0,95, Fp. (P.-M.) 75°, E_{20} 2,6—4, E_{50} 1,5—2, Stockp. 0 bis —2°, unterer Heizwert 9200 cal/g, S 1,5%, Kreosot 20—25%, Wasser 1%.

¹ Falls die Viscosität 8 Englergrade bei 65,6° C übersteigt, darf der Flammpunkt nicht unter der Temperatur liegen, bei welcher das Öl 8 Englergrade zeigt.

² Näheres s. Hamor and Padgett: The Technical Examination of Crude Petroleum etc. New York 1920.

³ Braunkohle 18, 275, 551 (1919).

⁴ Briefl. Mitt. des Reichswehrministeriums (Chef der Marineleitung) vom 9. 2. 1932.

Steinkohlenteerheizöl. d_{20} 1,0—1,12, Fp. (P.-M.) 75°, E_{20} 2—2,1, Stockp. —23 bis —28°, unterer Heizwert 9000 cal/g, S 0,8%, Asche höchstens 0,05%, Verkokungsrückstand höchstens 3%, Satzfreiheit bei +8°, Wasser höchstens 1%.

An Petrolheizöl stellt die Marineleitung seit 25. 6. 1930 nachstehende Anforderungen:

Fp. (P.-M.) mindestens 65°, E_{20} höchstens 10, Stockp. höchstens 0° C, unterer Heizwert mindestens 9600 cal/g, S höchstens 2%, Wasser höchstens 1%, mechanische Verunreinigungen: keine.

Während bei Motortreibölen ein hoher Verkokungsrückstand (s. S. 256) als schädlich gilt, wird bei Heizölen bisher von den meisten Verbrauchern kein maximaler Verkokungsrückstand vorgeschrieben. Nur die Deutsche Reichsbahn (Lieferbedingungen s. Tabelle 79, S. 350) setzt eine obere Grenze von 4% fest. Nach Angaben verschiedener deutscher Dampfschiffahrtsgesellschaften¹ wurden aber Öle mit 5—7% bzw. 2—12% Verkokungsrückstand anstandslos verbrannt.

Immerhin können Brenntypen, die gegen starke Koksabscheidungen empfindlich sind, eine Berücksichtigung des Verkokungsrückstandes erforderlich machen². Die zulässigen Höchstwerte sind in diesen Fällen von den Konstrukteuren der Brenner zu ermitteln.

Tabelle 60. Eigenschaften von Heizölen.

Handels-sorten	d_{15} g/l	Engler- grade		Flamm- punkt P.-M. ° C	Stock- punkt ° C	Hart- asphalt %	Schwefel %	Heizwert (oberer) cal/g
		20°	50°					
Mid Continent-Heizöl:								
leichtes ³	863	—	—	43	—	—	0,24	10769
schweres ³	922	21	—	56	—	—	0,65	10544
durchschnittlich ³	892	—	—	52	—	—	0,30	10657
Kalifornisches Rohöl ³	953	144	—	—	—	—	—	—
Oklahoma Heizöl ³	868	4,9	—	—	—	—	—	—
Mexikanisches Heizöl ⁴ :								
(Grenzwerte) von	957	—	34,7	75	—11	10,5	3,1	10144
bis	977	—	71,3	91	+11	14,4	4,5	10423
(durchschnittlich)	965	—	49,1	82	0	12,2	3,8	10255
Rositzer Braunkohlenteer- heizöl:								
(Grenzwerte) ⁴ von	925	1,6	—	70	0	—	0,5	9900
bis	935	2,5	—	80	—5	—	0,7	10100
Messeler Schieferöl (Rohöl) ⁵	917	—	—	80 o. T.	—	—	0,5	10221
Steinkohlenteerheizöl ⁴	1007	1,8	1,3	74	—20	—	0,5	9300
„ gestreckt ⁴	1054	3,0	1,5	34	—15	—	0,5	9212

Nach vorstehender Tabelle kommen Braunkohlenteeröl und Schieferöl dem Heizöl aus Erdöl hinsichtlich des oberen Heizwertes sehr nahe, was in dem Überwiegen der aliphatischen (wasserstoffreichsten) Kohlenwasserstoffe

¹ Briefl. Mitt. Nov. 1928. ² A.S.T.M.-Jber. 1927 des Comm. D 2, S. 41.

³ Nach Roy Cross: Handbook of Petroleum, Asphalt a. Natural Gas, 1919.

⁴ Nach Feststellungen der DEA.

⁵ Constam u. Schlaepfer: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 57, 1582 (1913).

seinen Grund hat. Tabelle 61 zeigt die Zunahme des Heizwertes mit steigendem Wasserstoffgehalt.

Tabelle 61. Heizwerte und Elementaranalysen leichtflüssiger Brennstoffe¹.

Nr.	Art des Brennstoffes	d_{15} g/l	Zusammensetzung			Unterer Heizwert cal/g	Oberer Heizwert cal/g
			% C	% H	% O*		
1	Paraffinöl (aus Braunkohlenteer)	915	85,42	11,33	3,25	9790	10440
2	Desgl.	890	85,58	11,49	2,93	9836	10454
3	Solaröl (aus Braunkohlenteer)	825	85,48	12,31	2,21	9988	10653
4	Petroleum	796	84,76	14,09	1,15	10305	11066
5	Desgl.	789	85,24	14,34	0,42	10335	11109
6	Benzin (aus Erdöl)	716	85,20	14,80	—	10359	11157

G. Treiböle.

(Bearbeitet von W. Manasse.)

I. Technologisches.

Während beim Explosions- (Vergaser-, Automobil-) Motor ein brennfähiges Gemisch von gas- oder dampfförmigem Treibstoff und Luft verdichtet und — meist durch elektrischen Funken — entzündet wird, wird beim Verbrennungs- (Gleichdruck-, Diesel-) Motor der Treibstoff in verdichtete Luft (von 30—40 at) eingespritzt und durch die hohe Kompressionswärme (etwa 600°) entzündet.

Zum Betriebe beider Arten von Motoren werden vorzugsweise Kohlenwasserstofföle verwendet, die leichtsiedenden für den Vergasermotor (s. S. 180), die höhersiedenden für den Dieselmotor, der bisher von allen bekannten Wärmekraftmaschinen den weitaus höchsten Wirkungsgrad hat.

Kutzbach² untersuchte als erster die allgemeinen Eigenschaften der für den Dieselmotor brauchbaren Öle; er schlug für diese den Namen „Treiböle“ vor und zeigte, daß sich die wasserstoffreicheren Erdölprodukte infolge ihrer leichteren Selbstentzündlichkeit für den Dieselmotor besser eignen als die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Steinkohlenteers. Er führte dieses unterschiedliche Verhalten darauf zurück, daß die aliphatischen Kohlenwasserstoffe leichter der — mit der Bildung von Ölgas einhergehenden — pyrogenen Spaltung unterliegen als die aromatischen. Diese Ansicht wurde durch Untersuchungen an Braunkohlen- und Steinkohlenteerölen von Rieppel in vollem Umfange bestätigt³. Die Überlegenheit der Braunkohlenteeröle, die sich bei diesen Versuchen ergab, führte dazu, für die Beurteilung der Brauchbarkeit eines Treiböls dem Wasserstoffgehalt eine grundlegende Bedeutung zuzusprechen, insofern als er einen Rückschluß

¹ Langbein: Ztschr. angew. Chem. **13**, 1266 (1900).

* In die Sauerstoffmenge ist offenbar die Schwefel- und Stickstoffmenge eingeschlossen.

² Kutzbach: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **51**, 521, 581 (1907).

³ Rieppel: ebenda **51**, 613 (1907).

auf den paraffinischen oder aromatischen Charakter der Kohlenwasserstoffe zuläßt. Zu ähnlichen Ergebnissen kommt Gießmann¹.

Auf Grund sehr eingehender Untersuchungen, die sich auf mehr als 200 Treibstoffe (Mineral- und Pflanzenöle, Teere und Teeröle aller Art) erstreckten, wurden dann von Constam und Schlaepfer die Dieselmotorentreiböle in drei Klassen eingeteilt²:

1. Allgemein anwendbare mit über 10% H-Gehalt: entbenzinierte Destillate der Erdöle (Heizwert über 10000 cal/g) und Braunkohlenteeröle (über 9700 cal/g).

2. Bedingt, d. h. bei besonders angepaßter Konstruktion des Motors brauchbare Öle: Steinkohlenteeröle (Heizwert nicht unter 8800 cal/g, Verkokungsrückstand nicht über 3%), Vertikalofen-, Kammerofen-, Wassergas-, Ölgasteer und gewisse Koksofenteere (Wassergehalt nicht über 3%, Heizwert nicht unter 8600 cal/g), gewisse Roherdöle.

3. Nur unter besonderen Bedingungen verwendbar: Horizontal- und Schräg-ofenteere.

Die Schwierigkeiten, die sich anfänglich dem Betriebe des Dieselmotors mit Steinkohlenteerölen entgegenstellten, wurden nach dem Vorgange der Gasmotorenfabrik Deutz durch Anwendung eines sog. „Zündöls“ (Gas- oder Paraffinöl) überwunden, welches in Mengen von etwa 3–5 % gleichzeitig mit dem Teeröl, jedoch gesondert, zur Einleitung der Verbrennung eingespritzt wird.

Der Asphaltgehalt der Treiböle beeinträchtigt ihre Brauchbarkeit für den Dieselmotorbetrieb nicht³, da auch asphaltreiche Öle restlos verbrannt werden können. Nach J. C. Allen⁴ sind Öle mit Asphaltgehalt bis 21 % bereits mit Erfolg verwendet worden⁵. Auch ein Schwefelgehalt der Öle ist für die Motorleistung ohne Belang, jedoch ist ein schwefelarmes Öl vorzuziehen, da das Auspuffrohr durch die Verbrennungsgase schwefelreicher Treiböle angegriffen werden kann.

Der Heizwert ist die wichtigste Eigenschaft der Treiböle. Da das Verbrennungswasser in Dampfform entweicht, kommt für wärmetechnische Berechnungen nur der „untere Heizwert“ (s. S. 79) in Betracht. Dieser beträgt für Leuchtpetroleum etwa 10300–10600, für Gasöle aus Erdöl und Braunkohlenteer etwa 9800, für Steinkohlenteeröle etwa 9000 cal/g⁶.

II. Anforderungen.

Angesichts der Mannigfaltigkeit der zum Betriebe von Dieselmotoren verwendeten Treibstoffe (Erdöledestillate und -rückstände, Braunkohlenteer- und Steinkohlenteeröle, gelegentlich auch fette Öle) ist es ziemlich schwierig, allgemeine Normen für Treiböle aufzustellen.

¹ W. Gießmann: *Petroleum* 28, Nr. 49, 7 (1932).

² Constam u. Schlaepfer: *Ztschr. Ver. Dtsch. Ing.* 57, 1489, 1576, 1661, 1715 (1913).

³ Graefe: *Ölmotor* 1912, 83; 1913, 449.

⁴ J. C. Allen: *Petroleum* 10, 16 (1914/15). Heavy oil as fuel for internal-combustion engines. Washington 1913.

⁵ 1923 wurde bei der Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg ein langsam laufender Dieselmotor lange Zeit störungslos mit einem mexikanischen Rohöl mit hohem Asphalt- und Schwefelgehalt betrieben.

⁶ Rieppel: l. c., s. auch Tabelle 60 und 61.

Tabelle 62. Lieferbedingungen für Treiböle.

Eigenschaft	Deutsche Marine	Englische Marine	Deutsche Reichsbahn	Verkaufsvereinigung für Teerzeugnisse, Essen ¹
d_{20}	0,835 bis 0,91	—	—	1,02 bis 1,08
E	< 2,6 (20°)	höchstens 3,5 (0°)	—	—
Flammpunkt ⁰	mögl. > 65, mind. 60 (P.-M.)	mindestens 79,5 (P.-M.)	65—145 (o. T.)	mindestens 65
Stockpunkt ⁰	unter 0	unter + 6,5	unter 0 (U-Rohrapparat)	bei 0 keine Ausscheidungen
Säuregehalt	—	frei von Säure (SZ. höchstens 0,1)	< 0,3% Mineralsäure, ber. als SO ₃ ; < 4 Vol.-% Kreosot	—
Hartasphalt höchstens %	0,05	0,5	—	—
Mechanische Verunreinigungen	keine	keine	—	höchstens 0,2% xylolunlöslich
Wasser höchstens %	1	0,5	0,5	0,5
Siedegrenzen	bis 350° mindestens 75% Destillat	—	Siedebeginn 160—260°, bis 300° mindestens 60% Destillat	bis 300° mindestens 60% Destillat
Verkokungs-Rückstand höchstens %	—	—	2 (nach Muck)	3
Asche höchstens %	0,02	0,01	0,05	0,02
Schwefel höchstens %	2	0,75	—	1
Heizwert mindestens cal/g	9900 (unterer)	—	9700	etwa 9000 (unterer)
Wasserstoffgehalt	mindestens 12%	—	—	—
Temperaturbeständigkeit	während 24-std. Erhitzen auf 120° dürfen sich keine Ausscheidungen bilden	—	—	—

¹ Im Einvernehmen mit der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich; für Steinkohlenteeröle aufgestellte Lieferbedingungen.

In USA.¹ gelten für Dieselöle die gleichen Bedingungen wie für Heizöle (s. S. 251). Neuere Vorschläge der American Society of Mechanical Engineers² sind:

Für leichte (bzw. schwere) Maschinen: Viscosität 45—100 (bzw. höchstens 200) Saybolt-sec bei 37,8° C, Flammpunkt P.-M. mindestens 65,6° (65,6°), S höchstens 2 (3) %, Verkokungsrückstand nach Conradson höchstens 1 (4) %, Asche höchstens 0,02 (0,08) %.

In Deutschland wird von den Erdölprodukten vorzugsweise, wenigstens für die empfindlicheren Dieseltypen, Gasöl verwendet, das bei einer Dichte $d_{15} > 0,830$ und ausdrücklicher Bezeichnung des Verwendungszwecks („zum Antriebe von Motoren“) einem wesentlich ermäßigten Zoll unterliegt. Es entspricht auch meist der Forderung eines unteren Heizwertes von mindestens 10000 cal/g, einer geringen Viscosität, die aus frachttarifarischen Gründen höchstens 2,6 E bei 20° betragen darf, und eines Flammpunktes (Abel) $> 55^\circ$, der mit Rücksicht auf die polizeilichen Lagervorschriften für Mineralöle (s. S. 55) verlangt wird. Auch auf eine hinreichende Kältebeständigkeit, für welche die tiefste Temperatur des Maschinenhauses maßgebend ist, wird Wert gelegt. Das Treiböl soll daher bei 0 bis -5° noch gut flüssig sein und keine Paraffinausscheidungen zeigen. Weitere Anforderungen s. Tabelle 62.

Die dort angeführten Lieferungsbedingungen lassen, soweit sie geringere Ansprüche stellen, deutlich die Rücksichtnahme auf das Steinkohlenteeröl (Verkaufsvereinigung für Teerzeugnisse) bzw. Schieferöl (Englische Marine) erkennen.

III. Untersuchung³.

Zur Feststellung der in den Anforderungen erwähnten Eigenschaften dienen die im 1. Kapitel beschriebenen allgemeinen sowie nachstehende besonderen Prüfmethoden.

1. Verkokungsrückstand.

Zu seiner Bestimmung kann man so verfahren, daß man bei der Engler-Destillation (S. 161) das Thermometer bei 360° entfernt, bis zur völligen Verkokung des Rückstandes weiterdestilliert und den Rückstand wägt.

Häufiger werden nachstehende, zur Bestimmung der Koksausbeute von Steinkohlen dienende Tiegelproben auch zur Bestimmung des Verkokungsrückstandes von Ölen benutzt:

Mucksche Probe⁴ (bei der Deutschen Reichsbahn zur Prüfung von Heiz- und Treibölen vorgeschrieben): 1 g der Probe wird in einem mindestens 3 cm hohen Platintiegel bei fest aufgelegtem Deckel über der mindestens 18 cm hohen Flamme eines Bunsenbrenners so lange erhitzt, bis keine bemerkbaren Mengen

¹ U.S. Bureau of Mines, Technical Paper 323 B, Washington 1927, S. 5f.

² H. C. Dinger: 2. Weltkraftkonferenz 18, 285 (1930).

³ Vgl. auch G. Bandte: Zur Analytik der Dieseltreiböle. Erdöl u. Teer 6, 267 (1930).

⁴ Muck: Chemie der Steinkohle, 2. Aufl., S. 9 u. 10. Leipzig 1891; 3. Aufl., 1916, von Hinrichsen und Taczack bearbeitet.

brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen, und der Tiegel nach dem Erkalten gewogen. Er muß von guter Oberflächenbeschaffenheit sein und während des Erhitzens von einem Dreieck aus dünnem Platindraht getragen werden; der Boden des Tiegels darf höchstens 3 cm von der Brennermündung entfernt sein. (Constam und Schlaepfer erhielten nach diesem Verfahren sehr wenig übereinstimmende Werte und haben es daher etwas abgeändert.)

Bochumer Probe¹. Dieses Verfahren dient vorzugsweise zur Prüfung von Pechen und besitzt für die Öluntersuchung geringere Bedeutung. Näheres S. 572.

Probe nach Finkener²: Abschwelen des Öles und Verkokung des Rückstandes im Wasserstoffstrom (Rosetiegel) zur Verhütung einer Oxydation des Koks; das Verfahren liefert gut übereinstimmende, aber höhere Werte als die vorangehenden Proben.

Amerikanisches Verfahren. In den USA. gilt die von Conradson³ vorgeschlagene Tiegelprobe als offizielles Verfahren zur Bestimmung des Verkokungsrückstandes von Mineralölen⁴. Die Methode hat sich in den letzten Jahren auch in Deutschland immer mehr eingebürgert.

Apparat (s. Abb. 128): *a* glasierter Porzellantiegel oder Quarztiegel, weite Form, 29 bis 31 cm Inhalt, 46—49 mm oberer Durchmesser.

b Skidmore-Eisentiegel mit Flansch, 65 bis 82 cm Inhalt, 60—67 mm äußerer, 53—57 mm innerer oberer Durchmesser, 30—32 mm äußerer Bodendurchmesser, 37—39 mm hoch, mit Deckel, dessen vertikale Öffnung zu verschließen und dessen etwa 6,5 mm weite horizontale Öffnung sauber zu halten ist.

c Gedrehter Eisenblechtiegel mit Deckel, 78—82 mm äußerer, oberer Durchmesser, 58 bis 60 mm hoch, etwa 0,8 mm stark. Dieser Tiegel wird so weit mit trockenem Sand beschickt (etwa 25 cm), daß die Deckel der beiden Eisentiegel sich nahezu berühren.

d Chromnickeldreieck, das den Eisentiegel so einzusetzen gestattet, daß sein Boden in gleicher Höhe liegt wie der Boden des Asbestblockes oder Blechkastens *f*.

e Ringförmiger Eisenblechmantel, 120 bis 130 mm Ø, 50 bis 53 mm hoch, oben mit Schornstein versehen (50 bis 60 mm hoch, 50 bis 56 mm lichter Durchmesser), der mit dem unteren, ringförmigen Teil durch ein konisches Zwischenstück verbunden ist. Gesamthöhe des Mantels somit 125 bis 130 mm.

f In der Mitte ausgehöhlter Asbestblock oder Blechkasten, 150 bis 175 mm Ø, 32 bis 38 mm hoch, mit einem blechbelegten, zentrischen, konischen Ausschnitt von 89 mm oberem und 83 mm unterem Durchmesser.

g Meker-Brenner, 155 mm hoch, 24 mm Ø.

h Etwa 3 mm starker Drahtbügel, 50 mm hoch, als Maß für die Höhe der aus dem Schornstein herausstrahlenden Flamme.

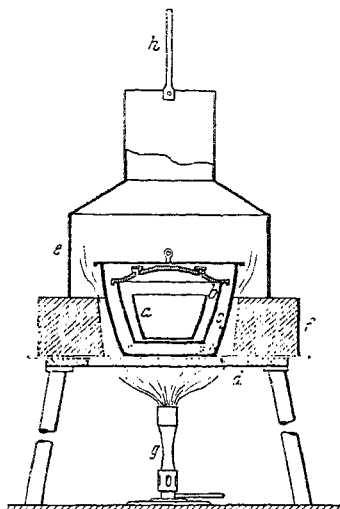


Abb. 128. Conradson-Apparat zur Bestimmung des Verkokungsrückstandes.

¹ Constam u. Rougeot: Ztschr. angew. Chem. 17, 846 (1904).

² Finkener: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 80, 453 (1912). Das Verfahren war früher am Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem gebräuchlich, ist aber neuerdings durch die Methode von Conradson verdrängt worden. Von einer näheren Beschreibung wird daher abgesehen (vgl. 6. Aufl., S. 176).

³ Conradson: Verhandl. 8. internat. Kongr. angew. Chem. 1, 131 (1912).

⁴ American Standard No. Z 11.25-1932; s. auch A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 53. Die Maße der Tiegel sind gegenüber früheren Vorschriften zum Teil geändert.

Arbeitsweise. Der Tiegel *a* wird gemeinsam mit zwei Glasperlen (von etwa 2,5 mm Ø) genau gewogen, mit genau 10 g (± 5 mg) des zu prüfenden, weder Wasser noch suspendierte Stoffe enthaltenden Öles beschickt und zentrisch in den Skidmoretiegel *b* eingesetzt. Dieser wird dann genau in die Mitte des mit Sand beschickten, größeren Eisentiegels *c* gestellt. Die Deckel beider Eisentiegel werden aufgelegt, und zwar so, daß der äußerste Tiegel nur lose verschlossen ist und die entstehenden Öldämpfe frei abziehen können.

In den Asbestblock oder Blechkasten *f*, der, durch das Drahtdreieck getragen, auf einem Dreifuß ruht, wird darauf der Eisentiegel zentrisch so eingesetzt, daß er auf dem Dreieck steht, und der Blechmantel darübergestülpt, damit die Wärme gleichmäßig verteilt wird.

Die Flamme des Mekerbrenners ist so einzustellen, daß bis zur Entzündung der Öldämpfe 10 min (± 90 sec) vergehen. Bei schnellerem Erhitzen kann die Destillation so stürmisch verlaufen, daß Schäumen auftritt oder die Flamme zu groß wird. Sobald Rauch aus dem Schornstein tritt, ist der Brenner sofort so zu neigen, daß die Flamme die Tiegelwand bestreicht, um die Dämpfe zu entzünden. Der Brenner ist von Zeit zu Zeit zu entfernen und die Flamme so zu regulieren, daß die Öldämpfe gleichmäßig oberhalb des Schornsteins verbrennen, die Flamme jedoch nicht über den Bügel *h* hinausreicht.

Sobald die Flamme erlischt und sich kein blauer Rauch mehr zeigt, wird der Brenner wieder voll aufgedreht und der Boden des Eisentiegels genau 7 min lang auf Kirschrotglut erhitzt. Die Erhitzungsdauer soll insgesamt 30 ± 2 min betragen.

Nach Entfernung des Brenners läßt man den Apparat abkühlen, bis kein Rauch mehr auftritt (etwa 15 min), und öffnet den Skidmore-Tiegel. Der Porzellantiegel *a* wird mit angewärmter Zange herausgenommen und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Die Bestimmung ist doppelt auszuführen und nötigenfalls zu wiederholen, bis die Einzelwerte um nicht mehr als 10% vom Mittelwert abweichen.

In England wird neben dem Verfahren von Conradson zur Bestimmung des Verkokungsrückstandes von Ölen auch die von Ramsbottom vorgeschlagene Arbeitsweise benutzt, die auf S. 375 beschrieben ist.

Die Zahlen für den Verkokungsrückstand fallen je nach dem benutzten Verfahren verschieden hoch aus, da sie von der Schnelligkeit und Dauer des Erhitzens, sowie von der erreichten Höchsttemperatur abhängen. Die höchsten Zahlen erhält man nach Conradson, dann folgen Ramsbottom und Finkener und schließlich Muck. Wegen der sehr genauen Festlegung der Versuchsbedingungen sind die Conradson- und Ramsbottom-Werte am besten reproduzierbar.

2. Zündpunkt.

Für Dieselöle ist der Zündpunkt (S. 67) kennzeichnend, insofern als er einen Rückschluß auf deren aliphatischen oder aromatischen Charakter ermöglicht. Besonders wichtig ist der Zündverzögerung, d. h. die Zeit zwischen dem Beginn des Einspritzens des Öles in den Verbrennungsraum und dem Beginn der Verbrennung. Je größer der Zündverzögerung, um so schwieriger ist das Starten der Maschine.

Als Vergleichsmaß für den Zündverzögerung wurde die Cetenzahl vorgeschlagen¹, d. h. der Cetengehalt (%) einer Ceten-Mesitylen-Mischung, welche in bezug auf die Differenz des Zündverzögerung bei 15 und 30 at dem Zündverzögerung der untersuchten Probe gleicht. Ceten (Δ 1,2-Hexadecylen) zündet leicht, Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzol) praktisch überhaupt nicht. Mehrere

¹ J. J. Broeze: Journ. Inst. Petrol. Technol. 88, 569 (1932); G. D. Boerlage u. J. J. Broeze: S.A.E.-Journ. 30, 283 (1932); s. auch W. Gießmann: Petroleum 28, Nr. 49, 9 (1932).

Hundert von Broeze geprüfte Dieseldienststoffe zeigten bei einem Dieselmotor mit 30 at Kompression Cetenzahlen von 35–70; bei Mischungen sind die Cetenzahlen nahezu linear.

3. Motorische Prüfung.

Ähnlich wie bei den Kraftstoffen für Vergasermotoren bildet auch bei Dieseldienststoffen die motorische Prüfung die sicherste Grundlage für ihre Bewertung. Für die Prüfung wurde der C.F.R.-Motor (S. 225) vorgeschlagen¹, der durch Anbringung einer Brennstoffpumpe und -düse und eines anderen Kolbens dem Dieseldienstbetrieb anzupassen ist. Als Bezugskraftstoffe kann man entweder — wie gewöhnlich — Iso-Octan und n-Heptan benutzen², wobei aber, im Gegensatz zum Vergasermotor, eine möglichst niedrige Octanzahl erwünscht ist, oder man nimmt hierzu die oben erwähnten Stoffe Ceten und Mesitylen und drückt die Güte des Kraftstoffes in Cetenzahlen aus, die möglichst hoch sein sollen.

H. Transformatoren- und Schalteröle.

(Neu bearbeitet von G. Meyerheim unter Mitwirkung von C. Walther.)

I. Anwendung.

Ein Teil der leichten Schmierölfractionen des Erdöls findet wegen ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit und hohen Durchschlagsfestigkeit in der Elektrotechnik als Isolieröl Verwendung. Die Dielektrizitätskonstante dieser Öle beträgt etwa 2,2, ihre Leitfähigkeit etwa $2 \cdot 10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, ihre Durchschlagsfestigkeit im getrockneten und filtrierten Zustande bis zu 400 000 V/cm. Alle größeren Transformatoren, Schalter und Widerstände elektrischer Kraftanlagen werden in bedeckten Behältern vollständig in Öl gestellt. Dieses soll Funkendurchschlag zwischen den spannungsführenden Teilen verhüten und die beim Stromdurchgang auftretende Wärme ableiten, bzw. die beim Abschalten hochgespannter Ströme entstehenden Lichtbögen durch schnelles Eindringen in die Unterbrechungsstelle auslöschen³.

Als Isolieröle wurden früher raffinierte Harzöle verwendet; man ist jedoch von ihrem Gebrauch abgekommen, da sie im Gegensatz zu dünnflüssigen Mineralölraffinaten bei längerem Gebrauch erhebliche Nachteile, wie starke Versäuerung und Erhöhung der Viscosität, zeigten.

Unter den Mineralölen bevorzugte man die russischen, weil man in ihrem Naphthencharakter eine größere Gewähr für Haltbarkeit im Betrieb erblickte. Mit Hilfe des Edeleanu-Verfahrens (s. S. 145) kann man aber nach F. Frank⁴ auch aus anderen, z. B. amerikanischen oder rumänischen Erdölen genügend isolierende Transformatorenöle von geringer Alterungs-

¹ Pope u. Murdock: S.A.E.-Journ. 30, 136 (1932).

² Gießmann: l. c.

³ Neuerdings sind auch ölfreie Schalter konstruiert worden, bei welchen der beim Ausschalten entstehende Flammenbogen durch automatisches Einblasen von Luft unter 5–8 atü oder durch Wasserdampf ausgelöscht wird.

⁴ F. Frank: Elektrotechn. Ztschr. 29, 349 (1930); Erdöl u. Teer 6, 357, 375, 392, 574, 592 (1930).

Tabelle 63. Vorschriften für Trans-

Nr.	Aufgestellt von	Spez. Gew.	Flamm- punkt min- destens °C	Kälteprüfung	Viscosität	Neutrali- sationszahl höchstens	Hard- asphalt
1	Verein Deutscher Eisenhüttenleute (Richtlinien) und Verband Deutscher Elektrotechniker (VDE.)	höchstens 0,920 (20°) ²	145 (o. T.)	Stockpunkt nicht über —15° ³	E_{20} höchstens 8	0,05	0
2	Vereinigung der Elektrizitätswerke (VDEW.)	höchstens 0,92 (20°)	145 (o. T.)	Trübungspunkt nicht über —5°	$E_{20} \leq 8$ $E_5 \leq 25$ $E_0 \leq 35$ $E_{-5} \leq 50$	VZ. 0,15	—
3	Deutsche Reichsbahn (Drucksachen Nr. 91796 nebst Berichtigungsblatt)	< 0,895 (20°)	145 (o. T.)	Im U-Rohrapparat (S. 51) bei —30° noch fließend	E_{20} < 8	< 0,05	—
4	Italienische Normenkommission *	0,85 bis 0,92 (20°)	140 (P.-M.)	Für Apparate in Innenräumen bei 0° 4 sec, bei —5° 12 sec; für Apparate im Freien bei —5° 6 sec, bei —20° 18 sec ⁵	E_{20} höchstens 8 (Schalteröle 10) E_{50} höchstens 2,5 E_{75} höchstens 1,5	0,1	0
5	Naphthasyndikat der USSR.	0,873 bis 0,895 (15°)	140 (P.-M.)	Stockpunkt nicht über —20°, für Schalteröle im Freien nicht über —45°	E_{50} nicht über 1,8	0,14 (Mineralsäure 0)	—
6	USA. American Bureau of Standards	—	143 (Cleveland o. T.)	Fließpunkt nicht über —6,7°	95—100 sec Saybolt bei 15,6° C	—	—
7	England [British Standard Specification 148 (1933)]	—	145 (P.-M.)	Stockpunkt Klasse A 0 und B 0: 0°, Klasse A 10 u. B 10: —10°, Klasse A 30 und B 30: —30°	nicht > 200 Redw.-sec bei 15,6°	höchstens 0,2, VZ. höchstens 4	—

¹ Typke: Erdöl u. Teer 7, 42, 59 (1931). ² Öl für Transformatoren und Schalter, haben, höchstens 0,895. ³ Öl für Schalter, deren Kessel von der Außenluft umspült, darf ein solches Öl unter 120° liegen. Der unter 145° C für erforderlich. * Gültig für Transformatoröl, das nach Garantie des werden kann. * Olii minerali, Olii Grassi, Colori Vernici 12, 53 (1932); vgl. I.P.K. für 40 mm Aufstieg im U-Rohrapparat, S. 52.

formatoren- und Schalteröle¹.

Alterungsprüfung	Wasser	Asche % höch- stens	Feste Fremd- stoffe	Elektrische Durchschlags- festigkeit mindestens	Sonstige Anforderungen
Verteerungszahl höchstens 0,1%; siehe auch letzte Spalte	0	0,01	0.	Gekochtes oder zum Einfüllen vorbereitetes Öl 125 kV/cm, im Betriebe befindliches Öl 80 kV/cm	Bei 20° vollkommen klar, frei von Mineralsäure. Nur Raffinat. Nach 70std. Vteeerung (S. 269) muß das Öl nach dem Erkalten vollständig klar sein, darf keinen benzinnunlöslichen Schlamm enthalten und beim Erhitzen mit der zur Vteeerungszahlbestimmung dienenden Lauge keine asphaltartigen Auscheidungen geben (VDE.)
Nach Alterung gemäß S. 275 keine VZ. über 0,3, für im Apparat angeliefertes Öl nicht über 0,4	abgesetzt höchst. 0,01	0,01	0	125 kV/cm	In 10 cm dicker Schicht klar durchsichtig, neutral, höchstens 8 Vol.-% in konz. H ₂ SO ₄ löslich
Verteerungszahl < 0,1% (VDE.-Schiedsmethode); das verteerte Öl muß sich im 5fach. Vol. Normalbenzin klar lösen	0	0,01	0	Bei 15—25° 100 kV/cm eff., Mittel aus 5 Versuchen; kein Einzelwert unter 80 kV/cm *	Keine freie Mineralsäure oder freies Alkali. Helles, klares, besonders gereinigtes Erdöl-erzeugnis
Nach 300 h Erhitzung auf 110° höchstens 0,05% Schlamm; SZ. höchstens 0,5	0	0	0	40 kV bei 5 mm Elektrodenabstand, Mittel aus 3 Versuchen; kein Einzelversuch darf unter 33 kV ergeben (etwa 20°)	Bänderprüfung: nach 300std. Erhitzung mit dem Öl auf 110° darf die Bandfestigkeit um höchstens 40 % abnehmen. S-Gehalt höchstens 0,25 % (kein korrodierender S), Harz abwesend (qualitative Prüfung nach Storch-Morawski negativ)
Nach 70std. Erhitzung auf 130° im Luftstrom bei Gegenwart von Kupferplättchen nicht über 0,2 Gew.-% benzinnunlöslicher Schlamm	0	0,01	0	22 kV bei 25 mm Elektrodenabstand (15—20° C)	Natronprobe nicht über Nr. 1; kein freies Alkali, kein aktiver S
120°, kein Katalysator, 40 l Luft in 1 h, bis Spuren Schlamm erscheinen	—	—	—	—	—
Nach 45 h bis 150° mit Luft und Cu-Blech, Kl. A < 0,1%, B < 0,8% Schlamm	0	—	—	30 kV bei 4 mm Elektrodenabstand	Verdampfungsverlust im Toluolbad (s. S. 328) in 5 h höchstens 1,6%. Mit Cu-Blech nach 12 h bei 100° keine Verfärbung

deren Kessel von der Außenluft umspült werden und die keine besondere Heizvorrichtung werden und die keine besondere Heizvorrichtung haben, nicht über —40°. Der Flammverein Deutscher Eisenhüttenleute hält auch für diese Öle einen Flammpunkt von nicht Lieferanten ohne vorherige Trocknung in Transformatoren und Apparate eingefüllt Druckschrift Nr. 18 658, Beilage zu Petroleum 28, Nr. 41 (1932). ⁵ Höchste Fließzeit

Tabelle 63. Vorschriften für Transformatoren-

Nr.	Aufgestellt von	Spez. Gew.	Flamm- punkt mindestens ° C	Kälteprüfung
8	Frankreich (Union des Syndicats de l'Électricité)	0,85 bis 0,92 (15°)	160° (Luchaire, geschl. Tiegel)	Stockpunkt nicht > -5°
9	Belgien (Association Belge de Standardi- sation, Rapport 13; Comité Electro- technique)	0,85 bis 0,92 (15°)	170° (P.-M.)	Stockpunkt nicht > -15°
10	Spanien	0,85 bis 0,92 (20°)	160° bzw. 150° (P.-M.)	Stockpunkt für Trans- formatorenöle nicht > -5°, Schalteröle nicht > -20°
11	Schweden	0,85 bis 0,92 (20°)	145° (P.-M.)	Stockpunkt nicht > -30° bzw. (Schal- teröle) nicht > -50°
12	Norwegen	0,85 bis 0,92 (20°)	145° (o. T.)	Stockpunkt für Trans- formatorenöle nicht > -5°, Freiluft- schalteröle nicht > -30°
13	Schweiz (Brown, Boveri u. Co.)	—	145° (o. T.)	bei -20° im Reagens- glas 10 cm in 10 sec fließend

neigung gewinnen, wie — im Gegensatz zu F. Förster¹ — R. L. Brandt², E. Pechmann³ und C. Creanga⁴ bestätigten.

Von den als Isolieröle vorgeschlagenen synthetischen Produkten haben sich Triphenyl- und Trikresylphosphat⁵ nicht bewährt, da sie sich beim Betrieb zersetzen und freie Phosphorsäure abgeben; außerdem scheidet sich das bei der Zersetzung auftretende Wasser oben auf dem spezifisch schwereren Öl ab und kann hier leicht Überschlänge veranlassen. Mit anderen, durch

¹ F. Förster: Erdöl und Teer 6, 518, 558, 591 (1930).

² R. L. Brandt: Ind. engin. Chem. 22, 218 (1930).

³ E. Pechmann: Diss. Techn. Hochsch. Dresden; Arch. Elektrotechn. 26, Heft 1, 46 (1932).

⁴ C. Creanga: Petroleum 28, Heft 23, 1 (1932).

⁵ I. G. Farbenindustrie: D.R.P. 427744 (1925); 431134 (1925).

und Schalteröle (Fortsetzung).

Viscosität	Alterungsprüfung	Sonstige Anforderungen
E_{50} höchstens 2,5	Nach 5 h bei 150° kein Schlamm, nach 50 h nur Spuren, nach 125 h nicht > 0,15 %	Frei von S und praktisch frei von Wasser, Verdampfungsverlust bei 100° in 5 h höchstens 0,2 % Brennpunkt über 180° Neutralisationszahl < 0,11
E_{20} höchstens 8 E_{50} höchstens 2,5 E_{75} höchstens 1,5	Nach 10 h bei 200° kein Schlamm	Verdampfungsverlust nach 3 h bei 170° nicht über 1,5 %
E_{20} für Transformatorenöle höchstens 8, für Schalteröle höchstens 10	—	Verdampfungsverlust nach 5 h bei 100° nicht > 0,2 %
E_{20} höchstens 8	Verteerungszahl Klasse I höchstens 0,12 %, Klasse II höchstens 0,25 %	Verdampfungsverlust nach 5 h bei 100° nicht über 2 %; höchstens 0,01 % Asche
E_{20} höchstens 8	Wie Schweden	—
E_{20} höchstens 8	Nach 168 h Alterung (s. S. 272) kein Schlamm, NZ. < 0,3, Festigkeitsabnahme des Baumwollfadens < 20 %; nach 336 h Alterung Schlamm < 0,3 Vol.-%, NZ. < 0,4, Festigkeitsabnahme < 34 %	Neutralisationszahl höchstens 0,10

Kondensation von Naphthalin und Äthylen¹ hergestellten, sowie aus Braunkohlen- oder Schieferteer durch besondere Raffinationsverfahren gewonnenen Ölen², die sich bei der Laboratoriumsprüfung als widerstandsfähig gegen Oxydation erwiesen, liegen praktische Erfahrungen noch nicht vor. Ein gegen Oxydation beständiges, nicht brennbares und bei Durchschlag keine explosiven Gase bildendes synthetisches Produkt Pyranol³ besteht aus gechlorten Kohlenwasserstoffen.

¹ F. Hoffmann u. Mitarbeiter; s. C. Wulff: Jahrb. v. d. Kohlen u. Mineralölen 1928, S. 79; I. G. Farbenindustrie: E. P. 265 601 (1928); 273 665 (1927); 295 990 (1928); 321 187 (1928); D.R.P. 513 814 (1927).

² Riebeck'sche Montanwerke: D.R.P. 482 416 (1926).

³ F. M. Clark: Electr. World 100, 373 (1932).

Lieferbedingungen für Isolieröle (s. Tabelle 63) beziehen sich nur auf Mineralölraffinate.

II. Anforderungen.

Isolieröle müssen in Rücksicht auf die Durchschlagsfestigkeit vollständig frei von Wasser und festen Fremdstoffen, besonders Gewebefasern u. dgl. sein, ferner frei von Säuren, welche die Isolierfähigkeit herabsetzen, bzw. die Metalle angreifen; sie sollen auch bei tiefen Temperaturen genügend flüssig sein, um bei den in Freiluftstationen der Winterkälte ungeschützt ausgesetzten Apparaten durch Zirkulation die Wärme schnell abzuleiten, bzw. (als Schalteröle) genügend schnell in die Unterbrechungsstelle zu gelangen. Der Flammpunkt ist von untergeordneter Bedeutung. Ein höherer Flammpunkt als vorgeschrieben gewährleistet keine größere Sicherheit, da durch die Temperatur des bei Kurzschlüssen entstehenden Lichtbogens sich auch Öle mit hohem Flammpunkt entzünden würden. Flammpunkt und Verdampfungsverlust hängen bei eng geschnittenen Fraktionen, wie sie in Transformatorenölen vorliegen, eng zusammen. Öle, die den Bedingungen für Flammpunkt genügen, erfüllen daher auch die in manchen Ländern hinsichtlich des Verdampfungsverlustes vorgeschriebenen Bedingungen. Eine meßbare Verdampfung des Öles kommt außerdem bei modern gebauten Transformatoren nicht mehr in Frage, weshalb auch die meisten Länder von der Bestimmung der Verdampfbarkeit Abstand genommen haben.

Da Transformatorenöle im allgemeinen auch der Einwirkung des Luft-sauerstoffs ausgesetzt sind, müssen sie diesem gegenüber möglichst beständig sein. Als Oxydationsprodukte der Öle entstehen u. a. Alkohole, Aldehyde und Ketone, die sich in Naphthen- oder Fettsäuren umwandeln und bei höherer Temperatur durch Polymerisation und Kondensation öllöslichen und ö unlöslichen Schlamm bilden¹. Die durch Angriff der Säuren auf die Metalle entstehenden Metallseifen wirken als Katalysatoren für weitere Oxydation und Zerstörung der Öle. Der Schlamm setzt sich als asphaltartige Schicht auf den Spulen fest und beeinträchtigt die Abführung der Wärme durch das Öl.

Den Anforderungen an Isolieröle genügen helle, dünnflüssige Raffinate. Die Art der Raffination, ob schwach oder weitgehend raffiniert, ist von den jeweils gestellten Bedingungen abhängig. Nicht geeignete bzw. ungenügend raffinierte Öle neigen bei Oxydationseinwirkungen zu Schlammabscheidungen. Weitgehend raffinierte Öle (sog. Weißöle), wie sie in einigen Ländern zur Vermeidung der Schlammbildung vorgeschrieben sind, zeigen zwar bei Oxydationsversuchen im Laboratorium starke Versäuerung, haben sich jedoch im praktischen Betriebe gut bewährt.

Die Neigung zur Oxydation, d. h. die Alterungsneigung, festzustellen, ist bei Transformatorenölen besonders wichtig (s. S. 268). Durch Zusatz von geringen Mengen sog. „Antikatalysatoren“ kann man zwar die Oxydation der Transformatorenöle durch den Luftsauerstoff verzögern² und die

¹ Boisselet u. Mouratoff: Chim. et Ind. 25, Sonder-Nr. 3^{bis}, 410 (1931).

² Haslam, Froelich u. Mead: Ind. engin. Chem. 19, 292, 1240 (1927); vgl. C. Walther: Schmiermittel, 1930, S. 90.

Schlammabildung verhindern, muß aber mit der Ermüdung dieser Katalysatoren rechnen¹. Wirksam sind z. B. Borneol, Diphenylhydrazin, Dimethylanilin, Carbazol, β -Naphthylamin, Cetylalkohol².

III. Prüfungen.

Die Transformatoren- und Schalteröle sind außer nach den im I. Kapitel beschriebenen „Allgemeinen Prüfmethoden“ nach den folgenden besonderen Verfahren zu untersuchen.

Die früher oft ausgeführte Bestimmung der spez. Wärme von Transformatorenölen erübrigt sich, da die Werte für verschieden zähflüssige Öle innerhalb enger Grenzen (zwischen 0,4 und 0,5) liegen. Der Temperaturanstieg des Transformators und seine Beharrungstemperatur hängen mehr von der nur durch die Viskosität des Öles bedingten Geschwindigkeit der Ölzirkulation ab als von der Wärmekapazität, die

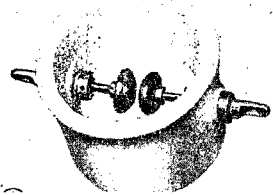


Abb. 129a. Ölprüfgefäß nach VDE-Vorschrift (Abbildung entnommen aus Prospekt Nr. 1681 der Firma Siemens & Halske, Berlin).

1. Elektrische Durchschlagsfestigkeit.

Die Durchschlagsfestigkeit der Isolieröle wird, wie oben erwähnt, durch Feuchtigkeitsgehalt sowie fein verteilte feste Stoffe wie Schlamm, Fasern u. dgl. beeinträchtigt. Durch genügende Reinigung (Filtration und Trocknung) kann jedes reine Mineralöl, auch gebrauchtes und versäuertes, auf genügende elektrische Festigkeit gebracht werden.

Zeigt das Öl bei der qualitativen Wasserprobe (Spratzprobe S. 116) ein knackendes Geräusch, so erübrigt sich die Prüfung auf elektrische Festigkeit; das Öl muß vor Benutzung im Betrieb scharf getrocknet werden.

Im Gebrauch befindliches Öl wird zur Prüfung auf Durchschlagsfestigkeit dem Transformator oder Ölschalter möglichst an einer Stelle entnommen, die dem tiefsten unter Spannung stehenden Teil nahe liegt; die Probeflaschen müssen peinlich sauber und trocken sein. Die Temperatur des zu untersuchenden Öles soll 15—25° betragen.

a) Methode des Verbandes Deutscher Elektrotechniker³. Eine Ausführungsform des Prüfgefäßes zeigt Abb. 129a; das Schaltschema Abb. 129b.

Als Elektroden dienen Kupferkalotten von 25 mm Radius (Abb. 129c), deren Ränder von der Gefäßwandung (Glas oder Porzellan) mindestens 12 mm abstehen. Sind die Elektroden im Deckel des Prüfgefäßes befestigt, so müssen die Zuleitungen mindestens 5 mm stark sein und 45 mm Abstand voneinander haben.

Man prüft entweder α) bei festem Elektrodenabstand (3 mm) durch allmähliche Steigerung der Spannung oder β) bei konstanter Spannung durch Annäherung der Elektroden bis zum Durchschlag.

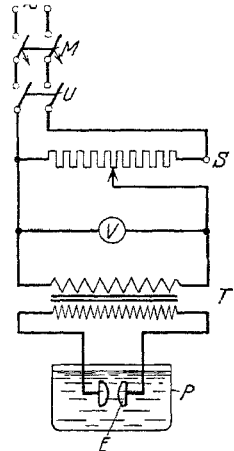


Abb. 129b. Schaltschema zur Bestimmung der Durchschlagsfestigkeit. E Elektroden; M Maximalausschalter; P Prüfgefäß; S Spannungsteiler; T Hochspannungstransformator; U Unterbrecher; V Voltmeter.

¹ Stäger: Elektrotechnische Isoliermaterialien, S. 33. Stuttgart 1930.

² Story: Amer.P. 1841070 (1932).

³ Elektrotechn. Ztschr. 48, 473, 858, 1089 (1927). Über eine von der AEG. konstruierte handliche Apparatur s. F. Crotogino: Petroleum 27, Nr. 20, Beil. Motorenbetrieb und Maschinenschmierung 4, Nr. 5, 4 (1931).

Auf der Hochspannungsseite wird ein fester Widerstand von etwa $30\,000\ \Omega$ vorgeschaltet. Der Prüftransformator soll bei beiden Versuchsanordnungen bei voller Erregung mindestens 30 kV auf der Hochspannungsseite geben. Die Leistung darf nicht weniger als 250 VA betragen. Bei größeren Transformatoren ist unter Umständen durch Vorschalten von Flüssigkeitswiderständen dafür zu sorgen, daß der Hochspannungsstrom beim Ansprechen der Funkenstrecke nicht mehr als 0,5 A beträgt. Zur Regelung oder Dämpfung sind nur Metall- oder Flüssigkeitswiderstände zulässig.

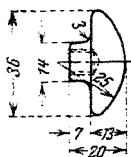


Abb. 129 c.
Kupferelektrode.

Untersuchung. Die Elektroden und das Gefäß sind vor jeder Versuchsreihe mit einem Lederlappen blank zu reiben und mit heißem getrockneten Öl oder heißer Luft zu reinigen. Der gereinigte Apparat ist vor dem Versuch möglichst mit einem Teil des zu untersuchenden Öles auszuspülen. Beim Eingießen läßt man das Öl (mindestens 250 ccm) zur Vermeidung von Luftblasenbildung an der Gefäßwandung langsam herunterlaufen. Vor Anlegen der Spannung soll das Öl 10 min im Prüfstand ruhig stehen.

Die Regelung der Spannung bzw. des Elektrodenabstandes soll bis zum Durchschlag ungefähr 20 sec erfordern; die Spannung ist sofort nach dem Durchschlag abzuschalten. Im ganzen sind 6 Durchschlagsversuche anzustellen; maßgebend ist der Mittelwert der letzten 5 Durchschläge. Nach jedem

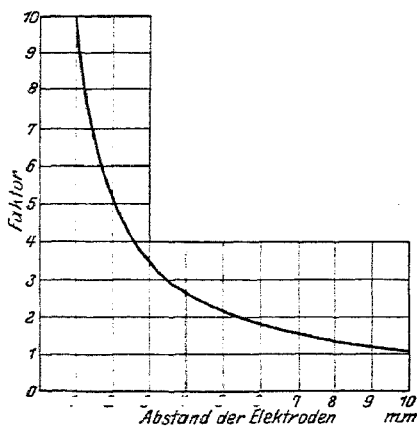


Abb. 130. Kurve zur Berechnung der Durchschlagfestigkeit.

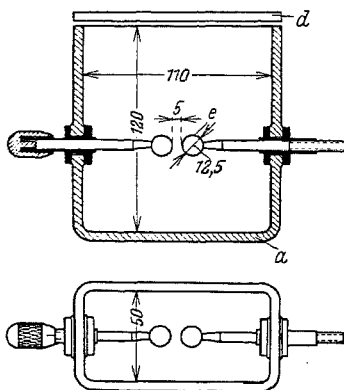


Abb. 131. Ölprüfgefäß nach SEV-Vorschrift.

Durchschlag ist das Öl zwischen den Elektroden mit einem reinen, trockenen Glasstäbchen durchzurühren. Um die Durchschlagfestigkeit in kV/cm zu ermitteln, ist bei Methode α der gefundene Mittelwert der Durchschlagsspannung mit dem Faktor 3,5 zu multiplizieren. Bei Methode β ergibt sich der Faktor aus der Kurve, Abb. 130.

Durchschlagswerte sind je nach der Vorbehandlung des Öles und anderen nicht näher bekannten Einflüssen mit starken Streuungen behaftet¹.

b) Schweizer Methode. Nach den Normalien des Schweizer elektrotechnischen Vereins² soll das Öl nach $\frac{1}{2}$ std. Stehen im bedeckten Prüfgefäß bei

¹ Rud. Schmidt u. R. Vieweg: Ztschr. Instrumentenkunde 1929, 231. Verschiedene Meßstellen fanden z. B. für das gleiche Öl Werte von 40—130 kV/cm bzw. für ein anderes 140—250 kV/cm, wobei die Vorbehandlung, besonders das Filtrieren des Öles, eine große Rolle spielt. Die Mittelwerte der Durchschlagfestigkeit, die in der P.T.R. nach genau dem gleichen Verfahren (Filtrieren durch gehärtetes Filtrierpapier unter Druck) erzielt wurden, schwankten zwischen 310 und 260 kV/cm.

² Bull. d. SEV. 1925, Nr. 4, 208, Nr. 5, 241, u. Nr. 8, 475; 1930, Nr. 13, 443.

Zimmertemperatur zwischen Kugeln von 12,5 mm Ø bei 5 mm Abstand (s. Abb. 131) einer von 0 bis 30 kV_{eff.} mit der Geschwindigkeit von 1 kV_{eff.}/sec ansteigenden Wechselspannung ausgesetzt werden. Die Wechselspannung von 30 kV_{eff.} ist darauf 30 min lang konstant zu halten. Während der letzten 5 min sollen weder Funkenentladungen auftreten, noch soll irgendein Geräusch wahrnehmbar sein. Danach wird durch weiteren Spannungsanstieg mit 1 kV/sec bis zum Durchschlag geprüft. Der Apparat wird vor der Prüfung mit Benzin, dann mit Äther ausgewaschen und durch leichtes Erwärmen oder Ausblasen getrocknet, hierauf mit dem zu untersuchenden Öl ausgespült und mit frischem Öl gefüllt, so daß die Kugeln etwa 2 bis 3 cm hoch überdeckt sind. Wenn das Öl Spuren von Wasser enthält, treten oft schon bei verhältnismäßig niedrigen Spannungen knallende Funkenentladungen auf, ohne daß dadurch ein dauernder Lichtbogen eingeleitet wird. Ist die Feuchtigkeitmenge nur unbedeutend, so wird sie im elektrischen Funken verdampft, und das Öl hält die nachfolgende Prüfung ohne weitere Durchschläge aus.

c) Bei der italienischen Methode¹ wird eine Kugelfunkstrecke (Kugeldurchmesser 10 mm) mit festem (horizontalem) Elektrodenabstand von 5 mm benutzt. Die Elektroden befinden sich etwa 30 mm über dem Boden des rechteckigen gläsernen Prüfgefäßes (Innenmaße: 115 mm lang, 70 mm breit, 85 mm hoch).

In das sorgfältig gereinigte Prüfgefäß werden etwa $\frac{2}{3}$ l Öl (15 bis 25°) langsam eingefüllt (Höhe der Ölschicht 65 mm) und zur Entfernung von Luftblasen 10 min der Ruhe überlassen.

Dann legt man eine wie üblich erzeugte und geregelte Prüfspannung an und steigert sie, so schnell dies bei genauer Ablesung des Voltmeters möglich ist, bis zum Durchschlag, d. h. kontinuierlicher Lichtbogenbildung. Nach Reinigung des Apparates und Einfüllung von frischem Öl wird die Bestimmung wiederholt. Maßgebend ist der Mittelwert von 3 Bestimmungen.

d) Bei der englischen Standardmethode² werden kugelförmige Messingelektroden (13 mm Ø) mit festem Abstand (4 mm) verwendet, die sich mindestens 50 mm unter der Oberfläche befinden. Die Ölmenge für einen Versuch beträgt mindestens 300 ccm. Die Spannung wird von 10 kV auf 30 kV gesteigert. Diese Spannung soll von dem zur Untersuchung stehenden Öl während 1 min ausgehalten werden.

e) Bei der amerikanischen Methode³ verwendet man kreisscheibenförmige Elektroden von 25,4 mm (1") Ø, die sich auf genau 2,54 mm (0,100") Abstand gegenüberstehen.

Vor Einfüllung des Versuchsöles prüft man die Apparatur durch Einfüllen von trockenem Benzin und Anlegen von Hochspannung (Steigerung um etwa 3 kV/sec) bis zum Durchschlag. Die Durchschlagsspannung muß hierbei mindestens 25 kV betragen; sonst ist die Apparatur nochmals zu reinigen und zu trocknen. Auf vollständige Entfernung von Papierfasern od. dgl. ist zu achten.

Das Versuchsöl wird bei 20—30° Raumtemperatur so hoch eingefüllt, daß die Elektroden mindestens 20 mm hoch davon bedeckt sind. Nach Entweichen aller Luftblasen legt man Hochspannung an und steigert diese um etwa 3 kV/sec bis zur dauernden Entladung zwischen den Elektroden (vereinzelte momentane Durchschläge werden nicht berücksichtigt).

Nach Eintritt des Durchschlages wird der Strom möglichst schnell unterbrochen, um unnötige Zersetzung des Öles zu vermeiden; hierauf wird der Versuch nach leichtem Durchschütteln des Öles — ohne daß Luftblasen hineingelangen — mit der gleichen Ölfüllung wiederholt. Mit jeder Füllung sind 5 Durchschlagversuche zu machen; dann ist das Prüfgefäß frisch zu füllen. Die Versuche sind zu wiederholen, bis die Mittelwerte der letzten 3 Füllungen (= je 5 Messungen) um nicht mehr als $\pm 10\%$ von ihrem gemeinsamen Mittelwert differieren.

¹ Norme italiane usw., 2. Aufl., S. 77. Mailand 1928; Olii minerali, Olii Grassi, Colori Vernici 12, 65 (1932).

² I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 85. London 1929.

³ A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 169.

2. Alterungsneigung.

Ein Transformatorenöl muß möglichst lange in ununterbrochenem Betriebe gebrauchsfähig bleiben, da jede Auswechslung der Ölfüllung (bei den größten Transformatoren bis etwa 80000 kg) mit großen Kosten, evtl. auch mit Unterbrechung des Stromlieferungs verbunden ist. Die unvermeidliche Verschlechterung des Öles im jahrelangen Betrieb durch Oxydation, Temperatur- und katalytische Einflüsse muß also möglichst gering sein. Um die voraussichtliche Veränderlichkeit der Öle im Betrieb, für welche die Bestimmung der üblichen Kennzahlen (d , Flammpunkt, E usw.) keine Anhaltspunkte bietet, im Laboratorium in relativ kurzer Zeit beurteilen zu können, „altert“ man die Öle künstlich, indem man sie z. B. mehrere Tage bis Wochen lang hohen Temperaturen (95–200°) bei Gegenwart von Sauerstoff, mitunter auch von Metallen als Katalysatoren, aussetzt und die hierdurch bewirkten Veränderungen der Öle feststellt.

Die für diesen Zweck in den verschiedenen Ländern üblichen zahlreichen Methoden unterscheiden sich im wesentlichen durch die Art der Alterungseinflüsse (Temperatur, Versuchsdauer, Sauerstoffzufuhr, Katalysatoren) und der zur Beurteilung dienenden Alterungsmerkmale (Neubildung von Säuren, Schlamm- und Harzbildung, Zunahme der Verseifungszahl).

Fast alle diese Methoden haben den Mangel, daß die Unterlagen für die Übertragung der Laboratoriumsergebnisse auf die Praxis ungenügend, d. h. die Alterungseinflüsse und Alterungsmerkmale mit einer gewissen Willkür ausgewählt sind¹. Die praktische Bedeutung einzelner Methoden darf daher nicht überschätzt werden. Genügt das Öl aber einer Anzahl verschiedener Methoden — etwa denen des europäischen Kontinents, wie z. B. die AEG.² vorschreibt — so ist damit eine größere Sicherheit hinsichtlich günstigen Verhaltens in Transformatoren gegeben.

a) Deutsche Schiedsmethode (Verband Deutscher Elektrotechniker und „Richtlinien“). Teerzahl, Verteerungszahl und Schlamm- und Harzbildung³.

Die Teerzahl⁴ gibt die Menge der teerartigen Ölbestandteile in Prozenten des Ausgangsmaterials an, die beim Kochen der Öle durch wässrig-alkoholische Natronlauge ausgezogen werden. Die Verteerungszahl umfaßt die gleichen

¹ Baader, Baum u. Hana: Dauerversuche über die Alterung von Dampfturbinenölen im Betrieb, 1927, Vereinigung der Elektrizitätswerke E. V., Berlin. Die Alterung spielt bei Isolierölen die gleiche Rolle wie bei Turbinenölen, erfolgt aber langsamer. Vgl. Baader: Gemeinsames und Trennendes zwischen Schalter-, Transformatoren- und Dampfturbinenölen, Elektrizitätswirtschaft Nr. 451, Febr. 1928; s. auch Vereinigung der Elektrizitätswerke: Die Ölbewirtschaftung, Betriebsanweisung für Prüfung, Überwachung und Pflege der Isolier- und Dampfturbinenöle. Berlin 1930.

² Typke: Erdöl u. Teer 8, 188 (1932).

³ Diese Verfahren sind Fortbildungen der von Kießling zuerst für die Beurteilung von Turbinenölen vorgeschlagenen Prüfungen; s. Chem.-Ztg. 30, 932 (1906); 31, 328 (1907); 33, 529 (1909); Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 13, 302 (1906); 16, 3 (1909); Petroleum 3, 108, 938 (1907/08).

⁴ Häufig gibt die Differenz zwischen Teerzahl und Verteerungszahl einen guten Anhalt für die Bewertung der Öle; sie soll möglichst klein sein.

Bestandteile wie die Teerzahl, außerdem diejenigen in wässrig-alkoholischer Natronlauge löslichen Stoffe, die bei 70std. Erhitzen des Öles auf 120° unter Einleiten von Linde-Sauerstoff (für Isolieröle) bzw. 50std. Erhitzen auf 120° ohne Sauerstoffeinleiten (für Dampfturbinenöle) neu gebildet werden.

α) Bestimmung der Teerzahl. 50 g Öl werden am Rückflußkühler im 300-cm-Erlenmeyerkolben nach Zusatz einiger Siedesteine 20 min auf siedendem Wasserbade mit 50 cm einer Lösung von 75 g NaOH in 1 Liter H_2O + 1 Liter 96%igen Alkohols gekocht. Ohne den Rückflußkühler zu entfernen, schüttelt man das warme Gemisch 5 min lang, wobei man den Kolben zweckmäßig mit einem Tuch umwickelt. Nach Erkalten führt man den Kolbeninhalt in einen Scheidetrichter über, läßt über Nacht absitzen und zieht einen möglichst großen Anteil der alkoholisch-wässrigen Lauge durch ein gewöhnliches Filter in ein Kölbchen ab. Zeigen sich nach dem Erwärmen mit der Lauge und dem Absitzenlassen an der Trennungsschicht von Öl und Lauge oder an den Wandungen des Scheidetrichters dunkelfarbige Ölausscheidungen, so ist das Öl nicht vorschriftsgemäß. Von dem wässrig-alkoholischen Filtrat werden 40 cm abpipettiert, in einem zweiten Scheidetrichter mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit Salzsäure bis zur deutlichen Rotfärbung der Flüssigkeit (erforderlich etwa 6 cm 25%ige Salzsäure) angesäuert. Die hierdurch abgeschiedenen Teerstoffe werden nach Zusatz von 50 cm destilliertem Wasser zweimal mit je 50 cm reinem Benzol vom Siedepunkt 80/82° (das beim Eindampfen auf dem Wasserbade keine Spur eines Rückstandes hinterlassen darf) ausgeschüttelt.

Die unter Nachspülen des Scheidetrichters mit etwas Benzol vereinigten Benzol-auszüge werden zur Entfernung von Salz- und Säureresten zweimal mit je 50 cm destilliertem Wasser ausgewaschen, wobei man zur Vermeidung von Emulsionen nicht zu stark schüttelt. Etwa doch auftretende Emulsionen sind nach Ablassen des klaren Teils der Wasserlösung durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol oder durch Erwärmen des Scheidetrichters auf dem Wasserbade zu zerstören.

Nach dem Ablassen der letzten sichtbaren Wasserreste wird die klare Benzol-lösung in einen mit einigen Siedesteinchen gewogenen Weithalsstehkolben von 250 cm Inhalt (Schott & Gen., Jena) übergeführt, der mit einem tadellosen, gut ausgepreßten und von jeglichem Korkstaub befreiten, durchbohrten Kork versehen und mittels eines möglichst dicht über dem Kork¹ abgeboogenen weiten Dampfableitungsrohres mit einem Kühler verbunden ist. Man setzt den Kolben auf einem Ring, welcher Einkerbungen zum Durchleiten des Wasserbaddampfes besitzt, auf das Wasserbad, überdeckt Kolben und Ableitungsrohr mit einem oben geschlossenen Blechmantel, der an einer Seite zur Durchführung des Ableitungsrohres geschlitzt ist, und heizt das Wasserbad so stark, daß die in den Blechmantel steigenden Dämpfe diesen und damit auch Kolben und Ableitungsrohr mit-erwärmen und so jegliches Dephlegmieren der Benzoldämpfe verhindern. Nach dem Eindampfen setzt man zur Entfernung etwa vorhandenen Wassers etwas Alkohol von mindestens 96% hinzu und legt dann den Kolben offen auf das mit gewöhnlichen Ringen versehene Wasserbad, so daß die schweren Dämpfe bequem abfließen können. Nach 10 min langem Trocknen bei 105° läßt man den Kolben erkalten und wägt. Die gefundene Teermenge wird mit 2,5 multipliziert, d. h. die Teerzahl prozentual errechnet.

β) Bestimmung der Verteerungszahl. 150 g frisches, filtriertes Öl werden in einem Jenaer 300-cm-Erlenmeyerkolben 70 h ununterbrochen unter Durchleiten von Linde-Sauerstoff (2 Blasen pro sec) auf 120° (gemessen im Versuchssöl) erwärmt. Der Sauerstoff passiert zwei zylindrische, mindestens 250 cm fassende, zu $\frac{1}{5}$ der Höhe gefüllte Waschflaschen, von denen die erste mit Kalilauge ($d = 1,32$), die zweite mit konz. H_2SO_4 ($d = 1,84$) beschickt ist. Die Erwärmung wird in einem zuverlässig regulierbar geheizten, mit Rührwerk versehenem Ölbad ausgeführt, dessen Niveau mindestens 5 mm über dem Spiegel des Öles im Kolben steht². Der Kolben ist durch einen mit seitlicher Einkerbung versehenen

¹ Noch zweckmäßiger dürfte eine Schliffverbindung sein.

² Als Bad ist auch ein elektrisch heizbares Luftbad mit selbsttätiger Temperaturregulierung von Heraeus-Hanau geeignet.

Korkstopfen verschlossen, durch den das 1—2 mm über dem Boden des Kolbens mündende, 3 mm weite Einleitungsrohr führt.

50 g des so vorbehandelten, gut durchgerührten Öles werden weiter wie bei der Bestimmung der Teerzahl (s. α) behandelt.

γ) Zur Ermittlung der Schlamm- und Schmutzbildung werden 10 ccm des gut durchgeschüttelten verteerten Öles mit 30 ccm Normalbenzin versetzt. Nach 24 std. Stehen wird festgestellt, ob sich Schlamm ausgeschieden hat. Im Zweifelsfalle ist durch ein Weißbandfilter (Schleicher & Schüll Nr. 589) oder durch einen Glasfiltertiegel zu filtrieren und nach S. 166 der benzinunlösliche sowie benzolunlösliche Schlamm zu bestimmen. Ist in dem Kolben, in dem das Öl erhitzt wurde, schon ohne Benzinzusatz eine Schlamm- und Schmutzausscheidung zu bemerken, so ist das Öl ohne weitere Prüfung als unbrauchbar zu bezeichnen.

Eine Abkürzung der Verteerungszahlbestimmung durch 24 std. Kochen des Öles mit Natronlauge (an Stelle der 70 std. Erhitzung im O_2 -Strom) wurde von E. Locher¹ vorgeschlagen, jedoch bisher anscheinend von anderer Seite nicht nachgeprüft. Nach Marcusson und Bauerschäfer² wäre es zur Beurteilung des Oxydationsgrades des Öles wichtig, außer den durch die Verteerungszahl erfaßten sauren Oxydationsprodukten auch die neutralen Produkte (Alkohole, Ketone) zu ermitteln (durch Bestimmung der Acetylzahl vor und nach Hydrierung mit metallischem Na und Amylalkohol).

b) Englische Methode³.

Zur Bewertung von Transformatorenölen benutzt man in England und einigen anderen Ländern ausschließlich das Schlamm- und Schmutzbildungsvermögen, den sog. Sludge-Test (auch Michie-Test genannt). Hierbei wird das Öl in Gegenwart von Kupfer als Katalysator unter Durchleiten von Luft 45 h auf 150° erhitzt und dann die Menge des in Benzin unlöslichen Schlammes (Sludge) bestimmt.

100 g Öl werden in einen runden Pyrexglaskolben mit aufgeschliffenem Kühler (s. Abb. 132) eingewogen.

Ein Elektrolytkupferblech (51 · 32 · 0,1 mm) wird mittels Watte mit Carborundpulver Nr. 150 auf beiden Seiten glänzend poliert und mit sauberer Watte nachgerieben, bis das Blech keine Flecke mehr auf der Watte hinterläßt. Dann wird es zu einem 32 mm hohen Zylinder so zusammengerollt, daß die Seitenkanten sich gerade berühren. Der Zylinder wird in Äther abgespült, an der Luft getrocknet und sofort mit einer Pinzette (nicht mit den Fingern berühren!) in den Kolben so eingeführt, daß er in senkrechter Stellung das Einleitungsrohr umgibt. Der obere Teil des Kühlers ist mit einem durchbohrten Korkstopfen verschlossen, in dem das 10 mm weite Glas-T-Stück *B* sitzt, durch welches das Einleitungsrohr *A* (4 mm l. W.) hindurchführt. *A* soll 3 mm vom Boden des Kolbens entfernt enden.

Der Kolben wird bis zur vorgeschriebenen Höhe (s. Abb. 133) in ein mit Deckel und Rührer versehenes Ölbad eingesetzt, das 45 h auf $150 \pm 0,5^\circ$ konstant zu halten ist. Die Eintrittstemperatur des Kühlwassers soll zwischen 15 und 20°, die Austrittstemperatur nicht mehr als 5° höher liegen.

Durch Rohr *C* wird ein konstanter Luftstrom (2 l/h) eingeleitet, der nacheinander mit Natronlauge ($d = 1,355$), 10%iger $AgNO_3$ -Lösung und konz. H_2SO_4 gewaschen wird. Die Einleitungsrohre der Gaswaschflaschen sollen 12,5 mm tief in die Waschflüssigkeiten eintauchen. Der Druck der durchströmenden Luft wird durch ein ölfülltes U-Rohr-Manometer *D* kontrolliert, die stündlich durchgeleitete

¹ E. Locher: Chem.-Ztg. **53**, 470 (1929).

² Marcusson u. Bauerschäfer: ebenda **54**, 401 (1930).

³ Michie: Inst. Electr. Eng. **51**, 213 (1913); I.P.T.-Standard Methods, London 1929, S. 81f.; Brit. Standard Specification 148 (1933). Die in der letztgenannten Vorschrift enthaltene Abbildung weicht von Abb. 132 etwas ab.

Luftmenge mittels Rotameter oder geeichter Capillare von 10 mm Länge und 0,3 mm l. W. eingestellt und durch eine Gasuhr gemessen.

Nach 45 h entfernt man den Kolben aus dem Ölbad, spült sofort nach dem Abkühlen den Inhalt mit 450 ccm Benzin¹ in ein Becherglas und läßt 16—24 h absitzen. Die obere klare Flüssigkeit wird, ohne Schlamm mitzureißen, vorsichtig auf ein dichtes getrocknetes und gewogenes Filter von 12,5 cm Ø dekantiert. Dieses Dekantieren wird zweimal mit je 75 ccm Benzin wiederholt und der Schlamm hierbei auf die Filter gespült, danach wird er mit (insgesamt höchstens 300 ccm) Benzin ölfrei gewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag läßt man auf einem Uhrglas an der Luft liegen, bis das Benzin verdampft ist, und trocknet es

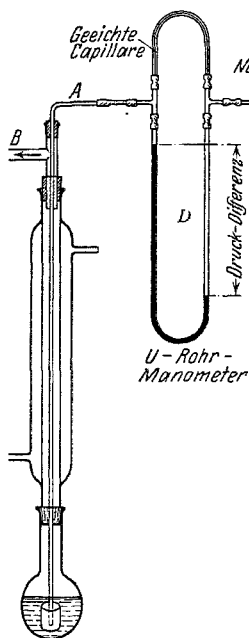


Abb. 132. Sludge-Test-Apparat.

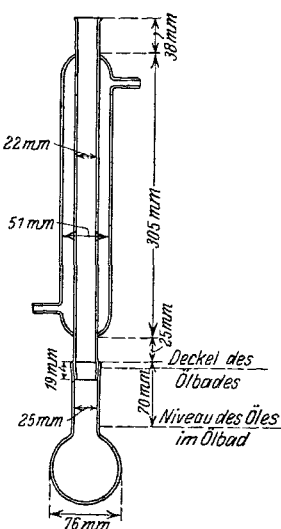


Abb. 133. Kolben und Kühler zum Sludge-Test.

dann bei 90—100° bis zum konstanten Gewicht. Das Gewicht des Niederschlages in g gibt unmittelbar die Schlammmenge in % an.

Öle, die den englischen Bedingungen genügen, gehören zur Klasse der über raffinierten Öle, was sich z. B. bei der Untersuchung (starke Versäuerung) nach anderen Methoden ergibt. Trotzdem die Versuchstemperatur von 150° gegenüber der im Transformator auftretenden höchsten Temperatur (95°) zu hoch gewählt ist, haben sich die englischen Öle im Betrieb sehr gut bewährt, da sie nicht zur Verschlammung neigen². Eine starke Versäuerung, wie sie z. B. bei Alterungsversuchen nach verschiedenen Methoden im Laboratorium erhalten wird, tritt im Betrieb nicht auf; so zeigte z. B. ein russisches Öl der Klasse A nach 13 Jahren im Transformator nur eine NZ. 0,5 bei gänzlicher Abwesenheit von Schlamm.

¹ Siedebeginn nicht unter 60°, bis 100° mindestens 75% Destillat, Siedeschluß nicht über 120°, Jodzahl (Hübl) nicht über 0,30, $d_{15}^{15,6} < 0,7$, Aromatengehalt nach S. 211, β , nicht über 2 Gew.-%.

² S. auch Flamanc: Erdöl u. Teer 7, 399 (1931).

c) Amerikanische Methode¹ (Life-Test nach Snyder).

Das Verfahren stellt gleichfalls eine Schlammbildungsprüfung dar.

In einem 600-cem-Griffinbecher aus Pyrexglas werden 500 cem filtriertes Öl in einem geschlossenen Ofen tagelang ununterbrochen auf 120° erwärmt, während in den Ofen ein Luftstrom von 4 Blasen pro sec durch ein Rohr von 4,7 mm l. W. eingeführt wird; die Luftmenge wird in einer vorgeschalteten, mit Transformatoröl gefüllten Waschflasche gemessen. Täglich werden der Probe 10 cem Öl entnommen und nach dem Erkalten zentrifugiert. Der Versuch wird fortgesetzt, bis die ersten Schlammspuren erscheinen, und die hierzu erforderliche Zeit als Maß der Alterungsneigung festgestellt.

d) Die Schweizer Methode²

besteht darin, das Öl im Kupferbecher an der Luft auf 115° zu erhitzen und danach Schlamm- und Säurebildung sowie Abnahme der Zerreißfestigkeit von Baumwollgarn zu ermitteln.

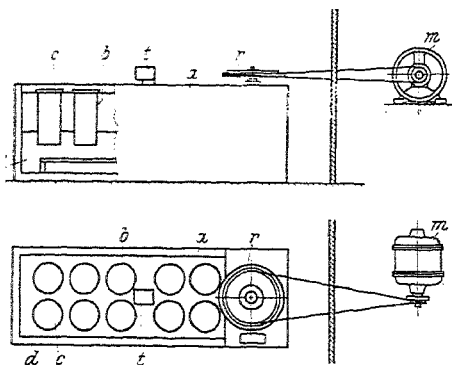


Abb. 134. Ölwärmeapparat zur Alterungsprüfung (SEV.-Methode). a Wärmeschrank; b kupferne Prüfgläser; c erwärmte Ölprobe; d Wärmemittel; t automatische Temperaturregelung; r Rührwerk; m Motor für den Rührwerksantrieb.

In einem elektrisch geheizten Bad mit automatischer Temperaturregelung (Abb. 134) werden in zylindrischen Kupferbechern von 210 mm Höhe, 100 mm Ø und etwa 0,6 mm Wandstärke je 1 Liter des Versuchsöls und in diesem auf 7 mm starken Glasstäbchen zwei Proben Baumwollgarn von je 10 m Länge (Garn Nr. 90/2, Drall 90/100 pro 10 cm) bei ungehindertem Luftzutritt 168 h (1 Woche) auf $115 \pm 2^\circ$ erhitzt. Darauf werden nach gutem Durchrühren der Probe 50 cem Öl und 1 Baumwollfaden entnommen, mit welchem 15 Zerreißproben vorgenommen werden, während das Öl auf Neutralisationszahl und Schlamm geprüft

wird. Der Rest der Ölprobe wird weitere 168 h lang auf 115° erhitzt, worauf abermals auf Schlamm, Säuregehalt sowie auf Zerreißfestigkeit des Fadens zu prüfen ist.

Die Baumwolle darf die kupferne Gefäßwandung während der Erhitzung nicht berühren. Das verwendete Baumwollgarn soll vor dem Aufspulen auf den Glasstab $\frac{1}{2}$ min eine Belastung von 160 g aushalten, da das Garn häufig Stellen geringerer Festigkeit aufweist, durch welche der Mittelwert unzulässig beeinflusst wird. Von der gleichen Baumwollspule werden, gleichfalls nach vorheriger, $\frac{1}{2}$ min langer Belastung mit 160 g, 15 kleine Proben entnommen, mit frischem Öl getränkt und auf mittlere Zerreißfestigkeit geprüft. Die Kupferbecher müssen gut gereinigt werden, jedoch nicht durch ein chemisches Beizverfahren; bewährt hat sich das Ausschmiegeln mit feinem Schmirgelpulver und Öl mittels einer rotierenden Drahtbürste, die durch einen Motor angetrieben wird. Dann werden die Gefäße mit Benzin gewaschen, getrocknet und unmittelbar vor dem Gebrauch mit dem zu prüfenden Öl gespült.

Die Schlammbestimmung erfolgt durch Zentrifugieren einer Durchschnittsprobe des mit dem 3fachen Volumen Normalbenzin verdünnten erhitzten Öles im graduerten konischen Zentrifugengefäß.

¹ Proceed. A.S.T.M. 24, 638 (1924).

² Bulletin des SEV. (Schweizer Elektrotechnischen Vereins) 1925, Nr. 4 u. 8 (ausgearbeitet von H. Stäger von der A.-G. Brown-Boveri & Co. in Baden).

e) Französische Methode¹.

Diese Methode ähnelt dem amerikanischen Life-Test insofern, als man bei beiden Verfahren die Öle nicht eine vorher bestimmte Zeit lang künstlich altert, sondern die Zeit bestimmt, welche beim Erhitzen der Öle unter besonderen Bedingungen bis zur ersten Schlamm- und Schmutzbildung vergeht.

Als Prüfgefäß dient ein 175 mm langes Reagensglas (Abb. 135) aus streng neutralem Glase (Schott & Gen., Jena, S.I.-Neutral oder Pyrex) von 20 ± 1 mm l. W., oben auf 50 ± 1 mm l. W. erweitert, Höhe des oberen erweiterten Teils 20 mm, Inhalt 87 ccm. Die Prüfgläser werden mit 65 ccm. filtriertem Versuchsöl gefüllt und in Aluminiumgefäßen von der gleichen Form in einem elektrisch beheizten Ölbad mit automatischer Temperaturregelung auf $115 \pm 1^\circ$, im Versuchsöl gemessen, erhitzt. Von jedem Öl werden 6–8 Proben angesetzt. In dem Versuchsöl befindet sich ein 32 cm langer, 0,9 mm dicker, zu einer 15 cm langen Spirale aufgerollter Elektrolytkupferdraht, der mit feinstem Schmirgelpapier (000 bis 0000) blank geputzt und nicht chemisch weiter behandelt wurde. Man erhitzt unter zeitweiligem Herausnehmen der Proben und Beobachtung vor einer gedämpften Lichtquelle, bis die ersten feinflockigen Schlamm- und Schmutzspuren im heißen Öl zu sehen sind. Diese Zeit wird als „1. Periode“ bezeichnet und die Menge der bis dahin gebildeten, im 3fachen Volumen Normalbenzin unlöslichen Stoffe des erkalteten Öles als „erster Niederschlag“ (g/100 ccm Öl). Bei Wiederholung des Versuches dehnt man die Erhitzungsdauer auf die 2-, 3-, 4- usw. -fache Zeit (Perioden) aus und bestimmt jedesmal wieder die Menge des gebildeten Schlammes. Da es schwierig ist, die Zeitdauer der einzelnen Perioden genau innezuhalten, kann man die Proben zu beliebigen Zeitpunkten entnehmen und die am Ende von n Perioden gebildete Schlammmenge D_n unter der Annahme, daß die Schlammmenge in erster Näherung in arithmetischer Progression gemäß der Gleichung:

$$D_n = D_1 \left[1 + \frac{n}{2} (n-1) \right]$$

zunimmt, durch Interpolation bestimmen. Es ergibt sich die Beziehung:

n (Anzahl der Perioden)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$1 + \frac{n}{2} (n-1)$	1	2	4	7	11	16	22	29	37	46

Bei empfindlichen Ölen steigt die Schlammmenge bis zur 7. Periode stetig im Sinne obiger Gleichung an, bei relativ unempfindlichen Ölen fällt sie z. B. in der 6. Periode schon wieder auf den Wert der 1. Periode.

Aus der Lage und dem Verlauf der Alterungskurven wollen die Autoren nicht nur die Geschwindigkeit der Ölalterung im Betriebe feststellen, sondern auch bis zu einem gewissen Grade die chemische Natur des Öles und seinen Raffinationszustand, unter Berücksichtigung seiner physikalisch-chemischen Konstanten.

Die über raffinierten Öle werden bei dieser Methode (ebenso wie bei dem Sludge-Test) gut bewertet. Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die Vorgänge bei der künstlichen Alterung, die sich nach dem Beginn der ersten Schlamm- und Schmutzbildung abspielen, nicht absolut identisch sind mit den Vorgängen der Ölalterung im Betrieb. Die Feststellungen im Laboratorium dürfen deshalb nur insoweit zur Beurteilung des Gebrauchswertes eines Öles herangezogen werden, als sie durch die Praxis bestätigt sind. Der aus den über raffinierten Neuölen beim Laboratoriumsversuch gebildete Schlamm ist klebrig-ölig, wird aber bei dem gebrauchten Öl feinpulverig und bleibt dabei stark löslich im heißen Öl. Ob bei auftretender Niederschlagsbildung im

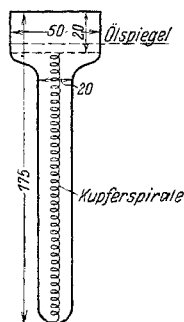


Abb. 135.
Alterungsapparat
nach Weiss und
Salomon.

¹ H. Weiss u. T. Salomon: Rev. gén. Electr. 28, Heft 2, 61 (1930). Die Methode ist zwar noch nicht definitiv als offizielle Methode eingeführt, wird aber in Frankreich allgemein benutzt; s. auch K. O. Müller u. F. Graf Consolati: Erdöl u. Teer 8, 525, 543, 557 (1932).

Transformator das Öl auszuwechseln ist, hängt von der Bauart ab, da bei gut (geräumig) konstruiertem Transformator ein schwacher Niederschlag keine Gefahr bildet, während bei schlecht (eng) gebautem beim ersten Auftreten von Schlamm das Öl zu wechseln ist.

f) Asea-Methode¹, ausgearbeitet von Anderson-Asea (Almänna Svenska Aktiebolaget zu Vesteras in Schweden).

Die Alterung erfolgt durch 100std. Erhitzen von 60 g Öl auf $100 \pm 0,5^\circ$, im Öl gemessen, bei Gegenwart von Kupfer und Eisen als Katalysatoren unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes von 10 000 V. Der Glaszylinder (Abb. 136)

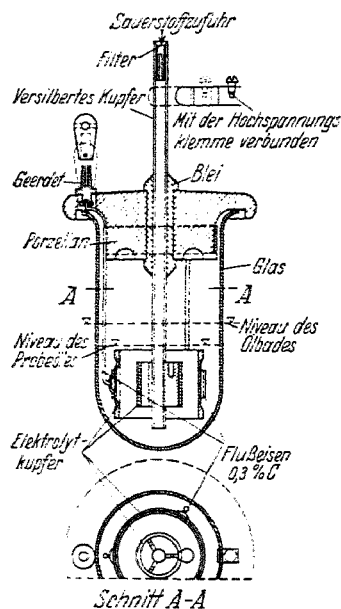


Abb. 136. Apparatur zur Alterungsprüfung von Transformatorenölen, Methode Anderson-Asea.

Diaphragma, Rotameter od. dgl.). Nach beendeter Alterung wird das erkaltete Öl mit 60 ccm Normalbenzin in einen 300-ccm-Erlenmeyerkolben hinübergespült und das Prüfglas noch zweimal mit je 60 ccm Normalbenzin nachgespült. Der ausgeschiedene Schlamm wird nach Stehen über Nacht auf einem Weißbandfilter (Schleicher & Schüll) abfiltriert und mit Normalbenzin ausgewaschen. Zur Bestimmung der Schlammmzahl wird der auf dem Filter befindliche Schlamm in warmem Benzol-Chloroform (1:1) gelöst. Der am Prüfglas und an den Kanten des Einleitungsrohres und des Cu-Zylinders festhaftende Schlamm wird gleichfalls in Benzol-Chloroform gelöst, und die beiden Schlammlösungen werden vereinigt und eingedampft. Das Gewicht des bei 105° getrockneten Rückstandes mal 5 ergibt die Schlammmzahl. Die vom Schlamm abfiltrierte Benzinlösung des Öles wird eingedampft, der Rückstand 3 h bei 105° getrocknet und seine NZ. bestimmt.

¹ Anderson: Teknisk Tidskr. 58; Elektrotechnik 1928, 133, 158, 196, 212; C. 1929, I, 823. Über die offizielle schwedische Methode s. Elektrotechn. Ztschr. 48, 1006 (1927).

g) Italienische Methode¹.

In einem Reagensglas aus Jenaer Glas von 25 mm Ø und 190 mm Höhe werden 40 g Öl mit 2 g Kupferdrahtnetz von 400 Maschen pro qcm, in Form eines Quadrats geschnitten und zum Zylinder aufgerollt, 300 h ununterbrochen auf 110° im Heraeus-Thermostaten (Innenmaße 25 · 25 · 26 cm) erwärmt. Den im gealterten Öl gebildeten Schlamm bestimmt man durch Filtration des noch warmen Öles im Heißwassertrichter durch ein Weißbandfilter Nr. 589 und Nachwaschen mit einem durch Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure von Aromaten restlos befreiten Autbenzin. Im filtrierten Öl bestimmt man in üblicher Weise den Säuregehalt, berechnet als % Ölsäure.

Zur Prüfung der Einwirkung auf Baumwolle erhitzt man mit dem Öl zusammen 10 g Baumwolle von der gleichen Art wie bei der Schweizer Methode (S. 272) und bestimmt die Zerreißfestigkeit des ölgetränkten Fadens vor und nach der Erhitzung.

h) Methode Baader².

Bei diesem Verfahren, welches bei der „Vereinigung der Elektrizitätswerke“ maßgebend ist, sollen die Mängel der deutschen Schiedsmethode und der ausländischen Verfahren, zu hohe Prüftemperatur und Ermittlung verschiedener Alterungseinflüsse in einem Versuch, vermieden werden. Zur Ausführung der Prüfung dient das in Abb. 137 dargestellte Prüfgerät³. Bezüglich der Einzelheiten der Versuchsausführung sei auf die den Apparaten beigegebene Gebrauchsanweisung verwiesen; aus Raumgründen kann die Arbeitsweise hier nur im Prinzip angedeutet werden.

60 ccm Öl werden in Reagensgläsern von bestimmten Abmessungen 48 h ununterbrochen auf 95° erhitzt, wobei eine an einem Glasrührer befestigte Spule aus Glas oder Metall mittels eines Rührwerks 25mal pro min in das Öl taucht, um die erforderliche Durchmischung mit Luft und Berührung aller Ölteilchen mit dem Metall zu bewirken. Die Metallspulen werden nach der Gebrauchsanweisung vom Prüfer selbst hergestellt und nur einmal verwendet. So fallen alle Schwierigkeiten, die bei anderen Prüfverfahren mit der Reinigung der Metalle verbunden sind, weg. Für gewöhnlich kommen nur Kupfer und Blei in Anwendung. Glasspulen werden dann verwendet, wenn nur der Einfluß der Temperatur in Gegenwart von Luft geprüft, also der Einfluß der Metalle ausgeschaltet werden soll. Die Probegläser tragen während der Erhitzung eingeschlossene Liebigkühler, durch deren Innenrohre die Glasstäbe der Rührer zu den zugehörigen Fassungen des Rührwerks gehen und die Bewegung der Spulen vermitteln. Die Ölerhitzung geschieht in einem elektrisch beheizten Thermostaten, in dem Wasser unter Rückkühlung als Siedeflüssigkeit und Öl als Wärmeüberträger vom Wasser auf die Ölproben dient. Es sind Prüfgeräte für 4 und 12 Proben im Handel.

Nach beendeter Erhitzung prüft man die Proben sogleich durch Sicht auf etwa entstandenen Bodensatz, Spulenbelag, Trübung, abgesetztes Wasser, das sich bei überaffiniertem Öl bildet, und Verfärbung. Die im Dunkeln abgekühlten Proben werden ebenso geprüft. Proben, die im abgekühlten Zustand eines der vorgenannten Merkmale (außer Verfärbung!) zeigen, sind ohne weiteres abzulehnen. Stark verfärbte Öle sind ebenso verdächtig wie Öle, in denen die Spulen sich verfärbt haben.

Außerdem ist in den erhitzten Proben auch auf in Normalbenzin unlöslichen Schlamm und auf saure Reaktion zu prüfen. Bei positivem Ausfall dieser Reaktion ist das Öl abzulehnen.

¹ Norme italiane per il controllo degli olii minerali e derivati, 2. Aufl., S. 18, 86. Mailand 1928; Olii minerali, Olii grassi 12, 66 (1932).

² A. Baader: Elektrizitätswirtschaft 1928, Nr. 461, 338; Nr. 463, 378; 1930, Nr. 512, 358, 359; Erdöl u. Teer 5, 438 (1929).

³ Bezugsquelle: Fa. Heinrich Faust, Köln, Neue Langgasse 4. Die Einhaltung bestimmter, bei der Herstellerfirma niedergelegter Festlegungen über Abmessungen und Beschaffenheit der zu verwendenden Glas- und Metallsorten ist zur Erzielung vergleichbarer Ergebnisse notwendig.

Die nach den vorstehenden Prüfungen nicht zu beanstandenden Proben werden nach S. 113 auf ihre Verseifungszahl geprüft.

Bei sorgfältigen Arbeiten¹ läßt sich der Meßfehler der Verseifungszahl leicht unter $\pm 0,10$ halten, wie an 7 verschiedenen Prüfstellen ausgeführte

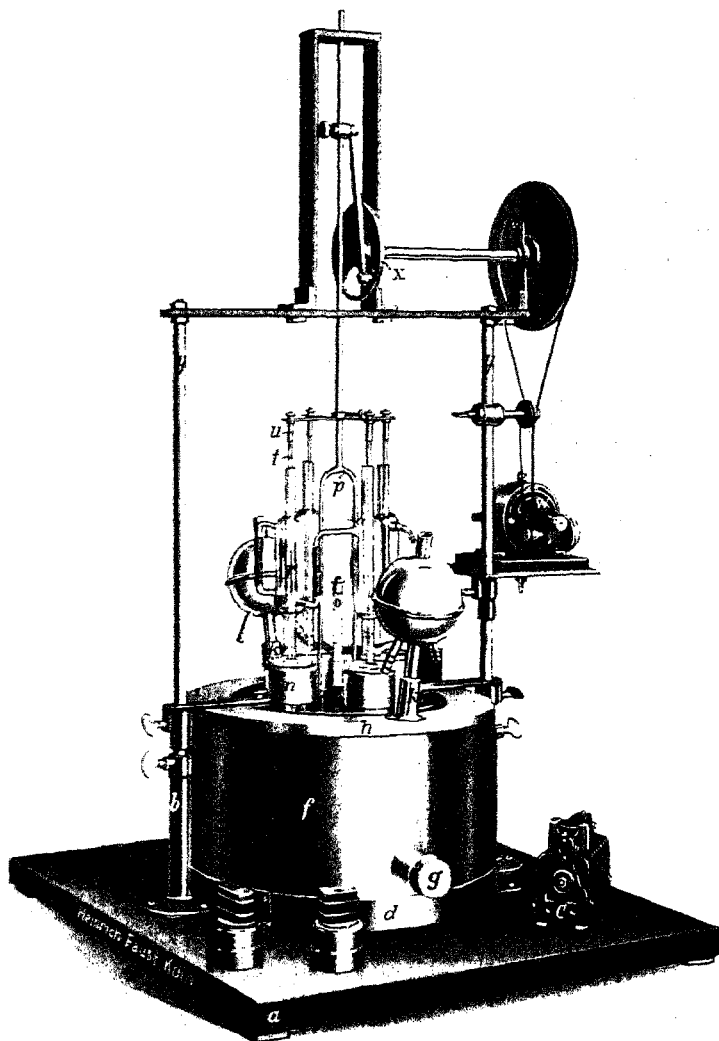


Abb. 137. Ölalterungsapparat nach Baader.

Vergleichsprüfungen gezeigt haben. Bei einem Gesamtnittelwert der Kupfer-Verseifungszahl von 0,114 betrugen die am stärksten abweichenden Einzel-

¹ Eine ausführliche Arbeitsanweisung ist vom Hersteller des Apparates zu beziehen.

werte (je einer) 0,03 und 0,18, die am stärksten abweichenden Mittelwerte einzelner Prüfstellen jedoch nur 0,065 und 0,15. Bei der Blei-Verseifungszahl standen dem Mittelwert 0,08 als äußerste Grenzwerte 0,01 und 0,14 gegenüber. Die größte, nur einmal erreichte Abweichung vom Mittelwert war somit 0,084. Wegen des angegebenen Meßfehlers sind Öle, deren Verseifungszahl weder bei Gegenwart noch Abwesenheit der Metalle den Wert von 0,20 überschreitet, als gleichwertig zu betrachten. Als zulässige Grenze (einschließlich Meßfehler und Toleranz) gilt 0,30 für nicht aufbereitete, 0,40 für aufbereitete Öle. Unter Aufbereitung ist hier das Einfüllen einschließlich Trocknen, Filtern, Schleudern zu verstehen.

i) Methode Evers und Schmidt¹.

Während bei allen bisherigen Verfahren in der Hauptsache die Alterungsstoffe saurer Natur und der Schlamm bestimmt werden, suchen Evers und Schmidt

die Gesamtmenge der Veränderungsprodukte zu erfassen, indem sie die Menge des verbrauchten Sauerstoffs, und zwar indirekt, dadurch ermitteln, daß die jeweils vom Öl verbrauchte Sauerstoffmenge auf elektrolytischem Wege nacherzeugt und die hierzu erforderliche Elektrizitätsmenge in Ampere gemessen wird. In Anlehnung an ein prinzipiell einen ähnlichen Zweck verfolgendes, älteres Verfahren von Holde² verteilen Evers und Schmidt in einem 18 cm langen und 4 cm weiten Reaktionsgefäß *A* (Abbildung 138) auf einem Katalysator aus 60 g Kieselsäuregel, auf welchem 0,01 Mol (1,43 g) Kupferoxyd niedergeschlagen sind, 15,5 g Öl gleichmäßig und erhitzen

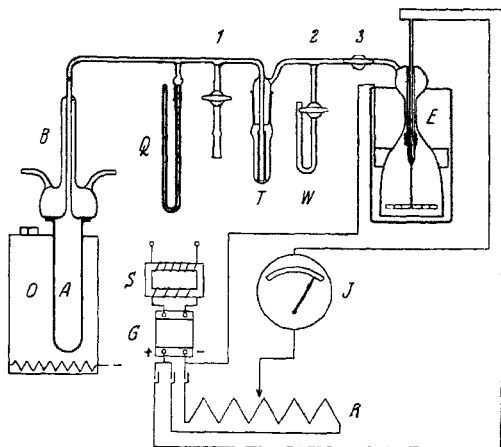


Abb. 138. Ölalterungsapparat nach Evers und Schmidt. *O* Wasserbad; *G* Gleichrichter; *J* Milliampereometer; *R* Regulierwiderstand; *S* Transformator. Die übrigen Zeichen sind im Text erläutert.

das Reaktionsrohr in einem mit Rückflußkühler versehenen Wasserbad *O* auf 100°. Die mittels wassergekühlten Schiffs auf dem Reaktionsgefäß sitzende Sauerstoffzuleitung *B* ist durch einen Hahn *1* mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden, mit welcher das Rohr vor der Messung evakuiert wird. Der erforderliche Sauerstoff wird durch Elektrolyse 30%iger Kalilauge an Nischelektroden *E* dargestellt und von einer Glocke aus durch eine Capillarleitung und ein mit Silicagel und Natronkalk gefülltes Trockengefäß *T* dem Reaktionsgefäß zugeleitet. Nach Evakuierung des Reaktionsgefäßes läßt man den in der Glocke der Elektrolytzele enthaltenen Sauerstoff in die Apparatur und öffnet nach Druckausgleich die Hähne *2* und *3* zum Manometer *W*. Nunmehr schaltet man von der zum Füllen der Glocke benutzten Anode auf die Meßanode um und reguliert den Strom so ein, daß die von dem Manometer angezeigte Druckdifferenz zwischen dem Inneren der Apparatur und der Außenluft nicht mehr als ± 2 mm Wassersäule beträgt. Trägt man die Zeit auf der Abszisse und die verbrauchte Elektrizitätsmenge in

¹ F. Evers u. R. Schmidt: D.R.P. 493724 (1926); Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 5, Heft 2, 211 (1926); 7, Heft 1, 343 (1928); 9, Heft 1, 357 (1930); Brennstoff-Chem. 11, 214 (1930). Hersteller des Apparates: Jul. Peters, Berlin NW 21.

² Holde: Vgl. Kohlenwasserstofföle u. Fette, 6. Aufl., S. 240.

Ampere-min auf der Ordinate ab, so erhält man die Alterungskurve des welche bei der kurzen Versuchsdauer von 100 min (für Kontrollanalysen 15—20 min) nahezu geradlinig verläuft. Die Gleichung der Alterungskurve ist

$$A = \operatorname{tg} \alpha \cdot x + b.$$

Darin bedeutet A den Alterungsgrad in Ampere-min, x die Erhitzungsdauer in min, b ist eine Konstante. Für den Ausdruck $\operatorname{tg} \alpha$, der die mittlere Stromstärke während des Versuches darstellt, wird der Begriff „Alterungskonstante“ vorgeschlagen; sie ist der Sauerstoffaufnahme in der Zeiteinheit proportional. Aus einer Reihe von Bestimmungen hat sich ergeben, daß bei guten Transformatorenölen die Alterungskonstante meist bei etwa 0,06—0,08 liegt, während weniger haltbare Öle Konstanten von 0,10 und darüber aufweisen.

Das Verhältnis zwischen dem Alterungsgrad A , der Verteerungszahl und dem mittleren Mol.-Gew. M des Öles ist folgendes:

$$\text{Verteerungszahl} = 0,00104 \cdot A \cdot M.$$

Für die Beurteilung der anderen Alterungsmethoden (Verteerungszahl, Baader-Verfahren) erscheint die Feststellung sehr bemerkenswert, daß der größte Teil des vom Öl aufgenommenen Sauerstoffs zu neutralen, unverseifbaren Produkten gebunden wird. So betrug in einem Falle die Verseifungszahl des aus dem Katalysator extrahierten, nach Evers und Schmidt gealterten Öles nur 34% desjenigen Wertes, der sich bei quantitativer Bindung des Sauerstoffs in Form von Carbonsäuren aus dem Alterungsgrad A berechnet hätte¹.

3. Sonstige Prüfungen.

a) Wassergehalt.

Methoden zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Wassers s. S. 116 u. 205. Um während des Betriebes eine etwaige Wasseraufnahme oder Wasserbildung im Transformatoröl festzustellen, kann man den im Gebrauch befindlichen Isolierölen Stoffe zusetzen, die mit Wasser Gase entwickeln und durch den Auftrieb der Gasblasen eine elektrische oder mechanische Kontakteinrichtung in Tätigkeit setzen².

b) Raffinationsgrad.

Schwefelsäuretest³. 10 ccm Öl und 10 ccm konz. Schwefelsäure werden in 10 mm weiten, in 0,1 ccm geteilten Absätzgefäßen von 25 ccm Inhalt abwechselnd 50mal nach unten und 50mal nach oben um 180° gekippt. Die Zunahme der Säureschicht wird in % angegeben. Bei neuen Isolierölen soll sie nicht mehr als 8% betragen.

c) Freier und korrodierender Schwefel⁴.

Ein blank poliertes Kupferblech (76 × 13 × 0,8 mm) wird mit 100 ccm Öl in einem mit durchbohrtem Kork verschlossenen Glasgefäß 5 h auf 95—110° erhitzt. Bei Gegenwart von freiem oder korrodierendem Schwefel verfärbt sich das Kupferblech; zur genaueren Feststellung, ob der Belag schwefelhaltig ist, löst man ihn nach Abspülen mit Petroläther in einigen Tropfen rauchender HNO_3 , wäscht mit wenig H_2O nach, kocht die Lösung nach Zusatz von 5 ccm konz. HCl mit 5 ccm 10%iger BaCl_2 -Lösung und läßt mindestens 6 h bei 95° stehen. Ein Niederschlag von BaSO_4 deutet auf korrodierenden Schwefel.

d) Chemische Zusammensetzung⁵.

z) Ungesättigte Kohlenwasserstoffe. 10 ccm konz. Schwefelsäure und 15 ccm des zu untersuchenden Öles werden in einem mit eingeschliffenem Glas-

¹ F. Evers u. R. Schmidt: Erdöl u. Teer 9, 11, 27 (1933).

² D.R.P. 477639 (1926) von Max Buchholz, Kassel.

³ Ölbewirtschaftung, S. 43.

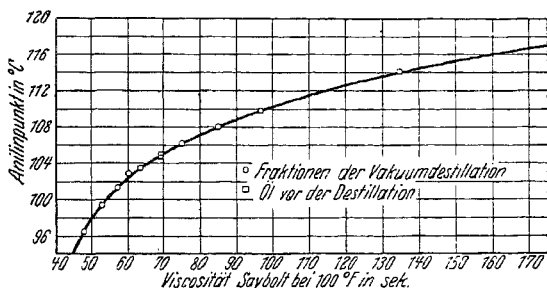
⁴ A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 168.

⁵ I. G. Ford: Ind. engin. Chem. 19, 1165 (1927), s. auch S. 208f.

stopfen verschlossenen Rohr von 25 ccm Inhalt in einer Schüttelmaschine abwechselnd je 30 min geschüttelt und danach 5—10 min zentrifugiert, bis nach abermaligem Schütteln Volumenkonstanz eingetreten ist. Hierzu sind bei Ölen mit Olefingehalt bis 12% $1\frac{1}{2}$ —2 h, bei Olefingehalt von 12—25% 3 h erforderlich. Aus der Volumenabnahme des Öles berechnet man seinen Prozentgehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

β) Naphthene und Paraffine. Man entfernt aus dem Öl zunächst die Olefine, indem man in einem zylindrischen, nicht zu weiten Gefäß 400 ccm Öl mit 350 ccm konz. Schwefelsäure 3 h mittels eines hindurchgesaugten Luftstromes stark durchrührt, nach Trennung der Schichten das Öl dekantiert und mit Wasser und verdünnter Lauge wäscht. Zur Entfernung der Aromaten behandelt man das von Olefinen befreite Öl erschöpfend mit 100%iger Schwefelsäure¹. Von dem ausgewaschenen und getrockneten Raffinat bestimmt man die Viscosität (Saybolt-sec

Zur Berechnung des Naphthengehaltes entnimmt man aus Abb. 139 den Anilinpunkt eines rein paraffinischen Öles von gleicher Viscosität. Von der Differenz zwischen diesem und dem experimentell ermittelten Anilinpunkte werden 0,5° C als empirische Korrektur für restliche aromatische Kohlenwasserstoffe subtrahiert. Die hiernach verbleibende Differenz ergibt, durch 0,3 dividiert, den Prozentgehalt an Naphthenen in dem von Olefinen und Aromaten befreiten Ölrest; die Differenz zu 100% ergibt den Gehalt dieses Restes an Paraffinen. Die zur Konstruktion der Kurve (Abb. 139) benutzten Punkte stellen die Anilinpunkte verschieden zähflüssiger, rein paraffinischer Öle in Abhängigkeit von ihrer Viscosität dar; die einzelnen Öle wurden durch Zerlegung eines rein paraffinischen Öles mittels fraktionierter Vakuumdestillation erhalten.



für einen Fortschritt auf diesem Gebiet¹ ist, daß Erfahrungen aus Konkurrenzgründen von den Kabelwerken gehütet werden und nur wenig Literatur² vorliegt.

2. Anforderungen und Prüfungen.

a) Physikalische Prüfungen.

Von den üblichen für die Mineralöluntersuchung in Frage kommenden physikalischen Kennzahlen spielen die meisten nur eine untergeordnete Rolle.

α) Die Viscosität ist je nach den im Einzelfall gestellten Anforderungen (z. B. Verwendung als Tränk- oder Füllmasse, Art des Kabels usw.) sehr verschieden; es finden Öle mit Viscositäten von $E_{20} = 2,5$ bis $E_{100} = 5,0$ Verwendung. Eine schmierende Wirkung des Öles kommt nur bei mechanischen Beanspruchungen (Biegung) des Kabels in Frage zur Verhütung des Zerreißen der übereinander gleitenden ölgetränkten Papierlagen. Eine gewisse Zähflüssigkeit der Tränkmasse ist notwendig, damit sie bei der Betriebstemperatur ($40-60^{\circ}$), besonders bei geneigt verlegten Kabeln, nicht abfließt. Bei den mit Ölausgleichgefäßen versehenen Ölkabeln verwendet man dünnflüssige Öle, damit durch Änderung der Belastung entstehende Drucke sich schneller ausgleichen.

β) Der Stockpunkt soll möglichst niedrig sein, da bei Verwendung hochstockender Öle (z. B. paraffinöser Öle vom Tropfpunkt $30-45^{\circ}$) infolge der im Kabel auftretenden Temperaturschwankungen Risse und Hohlräume entstehen können; hierdurch wird die Ölisolation stellenweise unterbrochen, und dielektrische Verluste sowie Durchschläge können sich als Folge ergeben. Das Gleiche gilt für dickflüssige Öle; grünes Naturvaselin (Petrolatum) vom Schmelzpunkt $50-60^{\circ}$ wird wegen seines besonders in der Wärme ungünstigen dielektrischen Verhaltens nur noch wenig verwendet.

γ) Wärmeleitfähigkeit. Die in Kabeln durch dielektrische Verluste entstehende Wärme soll durch das Öl schnell abgeführt werden; Öle mit guter Wärmeleitfähigkeit haben daher vor anderen den Vorzug.

δ) Der Ausdehnungskoeffizient, der bei geschlossenen Kabeln von Wichtigkeit sein kann, ist bei Kabeln mit Ausgleichsgefäßen ohne Bedeutung.

b) Spezielle elektrische Eigenschaften.

α) Durchschlagsfestigkeit ist heute hauptsächlich ein Kriterium für die chemische Reinheit und Wasserfreiheit des Öles, also keine Materialkonstante; die gestellten Anforderungen werden daher von allen in dieser Beziehung einwandfreien Mineralölen erfüllt. Die Durchschlagsfestigkeit liegt im allgemeinen bei $200-250$ kV/cm. Bestimmung s. S. 265.

β) Leitfähigkeit und dielektrische Verluste. Die Gleichstromleitfähigkeit und die dielektrischen Verluste sollen möglichst niedrig sein und sich auch durch längeres Erwärmen an der Luft (Oxydationsvorgänge) nur wenig ändern. Öle mit geringer Leitfähigkeit (kleine dielektrische Verluste) ergeben im allgemeinen hohe Durchschlagsfestigkeiten, während das umgekehrte nicht immer zutrifft³.

¹ Im Gegensatz zu anderen in der Elektrotechnik Verwendung findenden Isolierstoffen (Transformatoren- und Schalterölen), für die bereits größere Erfahrungen bezüglich Auswahl geeigneter Öle und Anpassung der Raffination an die Anforderungen des praktischen Betriebes vorliegen, wodurch man in der Lage ist, eine lange Lebensdauer der Öle im voraus zu bestimmen.

² Klein: Kabeltechnik. Berlin 1929; Stäger: Elektrotechnische Isoliermaterialien. Stuttgart 1931; P. Nowak: Petroleum 29, Nr. 2, 1 (1933).

³ T. N. Riley u. T. R. Scott: Electr. Review 102, 485 (1929); Elektrotechn. Ztschr. 51, 615 (1929); E. Bormann u. A. Gemant: Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 10, Heft 2, 119 (1931).

Bestimmung der Leitfähigkeit s. S. 93 f.; über den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und dielektrischen Verlusten s. K. W. Wagner¹. Die Messung der dielektrischen Verluste geschieht am besten in Abhängigkeit von der Spannung (bis etwa 45 kV) und Temperatur (80, 60, 40, 20°)². Als Maß der dielektrischen Verluste dient der dielektrische Verlustfaktor ($\tan \delta$) oder der praktisch hiermit übereinstimmende Leistungsfaktor ($\cos \varphi$).

Der Verlustfaktor soll auch bei steigenden Temperaturen, wie sie im Kabelbetrieb vorkommen, möglichst wenig zunehmen. Nach 2std. Erhitzen auf 115° im geschlossenen Gefäß soll der dielektrische Verlustfaktor bei 40° z. B. $< 5 \cdot 10^{-3}$, bei 20° $< 1,5 \cdot 10^{-3}$ sein. Diese Werte werden von vielen Kabelisolerölen erheblich unterschritten. Bei hohen elektrischen Beanspruchungen können die durch innere Erwärmung der Kabelisolation bedingten dielektrischen Verluste zum Durchschlag führen. Öle gleicher Herkunft und gleicher Herstellungsweise mit gleichen chemischen und physikalischen Eigenschaften aus verschiedenen Lieferungen können dielektrische Verschiedenheiten zeigen³, deren Ursache ebenso ungeklärt ist wie die hohen Verlustwinkel einzelner Öle nach Erwärmung und Abkühlung. Bestimmung des Verlustfaktors s. Schering⁴.

c) Chemische Prüfungen.

Kabelisoleröle müssen — wie alle Isoleröle — wasser- und aschefrei, sowie beständig gegen Oxydation und thermische Beanspruchung sein.

Die Prüfung auf Alterungsneigung erfolgt prinzipiell wie bei Transformatorenölen (s. S. 268) durch Erhitzen unter Luftzutritt in Gegenwart von Katalysatoren, wie Blei und Kupfer, evtl. unter Einfluß des elektrischen Feldes⁵.

Die infolge von Oxydation gebildeten Produkte, wie Säuren und durch Polymerisation von Säuren entstandener Schlamm, sowie dabei abgespaltenes Wasser, bewirken starkes Ansteigen der dielektrischen Verluste. Während man mit der Durchschlagsfestigkeit chemische, durch künstliche Alterung der Öle entstandene Veränderungen nicht erfassen kann und z. B. bei geringfügigen Veränderungen chemische und physikalische Konstanten praktisch kaum Verschiedenheiten aufzuweisen brauchen, können die dielektrischen Verluste schon stark gestiegen sein. So zeigte ein Öl nach 500std. Erhitzung auf 100° eine Zunahme von $\tan \delta$ um 500 %⁶.

Außer den genannten, durch Einwirkung von Wärme und Sauerstoff im Öl entstehenden Produkten bilden sich in Hohlräumen von Massekabeln durch den Einfluß stiller elektrischer Entladungen Kondensations- und Polymerisationsprodukte, die als „Kabelkäse“ oder X-Wachs⁷ bezeichnet werden. Bestimmte Schwefelverbindungen sollen hierauf ebenfalls Einfluß haben⁸. Nach Stäger⁹ sind Öle auf Paraffinbasis zur Imprägnierung von Hochspannungskabeln nicht sehr gut geeignet, da sie unter Einfluß der dunklen elektrischen Entladungen sehr stark zur Kondensation neigen, verhältnismäßig starke Gasentwicklung verursachen und das Kabel rascher zum Durchschlag bringen als Öle auf Naphthenbasis, bei denen zwar Polymerisation

¹ In Schering: Die Isolierstoffe. Berlin 1924.

² R. Vieweg u. G. Pfestdorf: Ztschr. techn. Physik 10, 518 (1929).

³ T. N. Riley u. T. R. Scott: l. c.

⁴ Schering: Die Isolierstoffe, S. 369. Berlin 1924.

⁵ B.B.C.-Nachr. 18, 166 (1931).

⁶ Riley u. Scott: l. c. ⁷ Stäger: l. c. S. 86.

⁸ Nowak: Petroleum 29, Nr. 2, 4 (1933). ⁹ Stäger: l. c. S. 91.

und Kondensation nebeneinander vorkommen können, die Gasentwicklung aber wesentlich geringer ist; eingehende Untersuchungen in dieser Richtung wären sehr erwünscht. Eine Gasentwicklung kann auch durch elektrolytische Vorgänge (infolge Steigerung der Leitfähigkeit durch leitende Oxydationsprodukte) eintreten. Durch die genannten Erscheinungen kann ebenfalls eine Zerstörung des Kabels herbeigeführt werden.

II. Kabelausgußmassen¹.

1. Anwendung.

Kabelausgußmassen dienen zum Schutz des Kabels vor Stromverlusten und vor Einflüssen der Umgebung an einzelnen Stellen, z. B. an den Muffen von Kabelverbindungen und Kabel-Endverschlüssen, sowie bei Durchführungen. Auch die Bleimäntel der Kabel werden, vor allem zum Schutze gegen Feuchtigkeit und die korrodierenden Wirkungen vagabundierender Ströme, mit Ausgußmassen überzogen. Verwendung finden hauptsächlich Asphalte sowie Gemische aus Asphalten mit Steinkohlenteerpechen, Bitumen, Mineralöl, Vaseline, Harzöl, Kolophonium u. dgl. Das Isoliervermögen der Petrolasphalte steigt mit ihrem Schmelzpunkt ziemlich gleichmäßig an, während die Steinkohlenteerpeche bei Schmelzpunkten über 60° im Isoliervermögen wieder nachlassen. Man vermeidet Steinkohlenpeche, da diese beim Schmelzen mit Mineralölen oder Paraffinkohlenwasserstoffen (den meistens verwendeten Kabelisoliermitteln) feste kokartige Bestandteile abscheiden, welche die Isolation stören. Nach den VDE-Vorschriften ist Zusatz von Steinkohlen-, Generator- und Braunkohlenteerpechen sowie Glycerin- und Zellpechen verboten².

Man unterscheidet nach dem Verwendungszweck:

- A. Vergußmassen für Zubehörteile von Starkstromkabeln zur Verwendung unter Erde;
- B. Vergußmassen für Zubehörteile von Starkstromkabeln zur Verwendung in Innenräumen;
- C. Vergußmassen für Zubehörteile von Fernmeldekabeln;
- D. Abbrühmassen.

2. Anforderungen und Prüfungen.

Ausgußmassen sollen auch bei niedrigen Temperaturen genügend plastisch bleiben, damit Spaltenbildungen und Risse in der Masse vermieden werden. Ferner verlangt man Leichtflüssigkeit bei der Vergußtemperatur, geringe Kontraktion bei Abkühlung, möglichst gleichmäßiges Verhalten innerhalb der auftretenden Temperaturgebiete, sowie gute Beständigkeit gegen Erhitzung, da die Massen in der Praxis wiederholt geschmolzen und dabei längere Zeit auf relativ hohen Temperaturen gehalten werden. Eine Hohlraumbildung durch Zusammenziehen beim Erkalten darf nach stattgehabter Ausdehnung nicht erfolgen.

- a) Spez. Gew. wird am besten mit Mohrscher Waage bei 20° bestimmt³.

¹ J. Lagerquist u. H. Spanne: *Elektrotechn. Ztschr.* **50**, 1395 (1928); H. Stäger: *Elektrotechnische Isoliermaterialien*, S. 289f. Stuttgart 1931.

² *Elektrotechn. Ztschr.* **49**, 25, 857, 1089 (1927); VDE-Druckschrift **1927**, 396.

³ Eine sehr einfache und billige Methode s. W. Maaß: *Chem. Fabr.* **4**, 318 (1931).

b) Schmelzpunkt (Erweichungspunkt). Der Tropfpunkt nach Ubbelohde soll bei Masse A mindestens 65° betragen, bei B 90° , bei C 50° , bei D 35° . Die Bestimmung erfolgt unter Verwendung eines Nippels aus vernickeltem Messing statt eines Glasnippels, sonstige Ausführung S. 45.

c) Viscosität wird im modifizierten Engler-Apparat mit 5 mm weitem Ausflußröhrchen, unter Benutzung eines doppelwandigen, zylindrischen Auffanggefäßes aus Metall mit verstellbarer Spitze als Höhenmarke bestimmt. Die Fließzeit der Masse bezogen auf diejenige von Wasser von 20° auf dem gleichen Apparat, soll folgende Höchstwerte nicht überschreiten:

Masse A	bei	150°	12°
„ B	„	190°	18°
„ C	„	135°	4°
„ D	„	120°	$1,5^{\circ}$

Die jeweils angewendete Versuchstemperatur entspricht der zweckmäßigsten Verarbeitungstemperatur der Massen.

d) Mineralstoffgehalt (Asche) s. S. 120.

e) Freier Kohlenstoff s. S. 563.

f) Haftfähigkeit auf Metall. Wichtig ist ferner die Kenntnis der Adhäsion der Masse an Metall bei bestimmten Temperaturen.

Auf einen Bleistreifen von $170 \times 14 \times 0,9$ mm wird eine Messingschablone von $160 \times 60 \times 1$ mm mit einem Fenster von 100×10 mm gelegt, so daß die Schablone die Ränder des Bleistreifens beiderseits 2 mm breit bedeckt. Man wärmt Bleistreifen und Schablone mit dem Bunsenbrenner an, gießt die geschmolzene Masse auf und nimmt den Überschuß mit erwärmtem Spachtel fort. Nach dem Abheben der Schablone läßt man die Bleistreifen 3—4 h bei Zimmertemperatur liegen und gibt sie dann bei Masse A und D noch für $\frac{1}{2}$ h in Eiswasser; Masse B und C werden bei 20° geprüft. Man wickelt die Bleistreifen zur Prüfung der Haftfestigkeit um einen waagerechten zylindrischen Dorn von 10 mm \varnothing in nebeneinanderliegenden Schraubenwindungen (eine Umdrehung je sec). Bei jeder Probe sollen von 10 Streifen mindestens 8 keine Risse oder Abhebungen der Pechschicht zeigen.

g) Zur Bestimmung des Abdampfverlustes wird das Pech in einen Flammpunkts-Tiegel bis 15 mm vom Rand eingefüllt und im elektrisch geheizten Trockenschrank 2 h auf Verarbeitungstemperatur (s. Viscositätsbestimmung) erhitzt. Man bestimmt den Aschengehalt vor und nach dem Erhitzen und berechnet den Abdampfverlust, der 1,5% nicht überschreiten soll, auf die aschefreie Bitumensubstanz.

Nach dem Auswägen wird nochmals auf Verarbeitungstemperatur erhitzt und vorsichtig ausgegossen; es darf kein Bodensatz im Tiegel bleiben, der auf Inhomogenität schließen ließe.

h) Auf Abwesenheit von Stein- und Braunkohlenteerpech prüft man mit der Graefeschen Diazoreaktion (S. 329), auf Glycerin- und Zellpech durch Auskochen von 25 g Masse mit 100 g Wasser. Das Wasser darf weder Färbung annehmen, noch mehr als 0,2% Abdampfrückstand bzw. mehr als 0,02% Asche hinterlassen. 10 g Masse werden in 90 g neutralisiertem Benzol gelöst und mit 100 ccm Wasser ausgeschüttelt; 50 ccm der filtrierten Lösung müssen auf Zusatz von Phenolphthalein farblos bleiben, auf Zusatz von 2 Tropfen 0,5-n NaOH Rotfärbung ergeben (Prüfung auf Abwesenheit wasserlöslicher Basen und Säuren).

i) Eine Prüfung auf elektrische Eigenschaften (Durchschlagsfestigkeit, Isoliervermögen) erübrigt sich, da die vorgeschriebenen chemischen und physikalischen Prüfungen ausreichen, um die Massen als einwandfrei auch nach dieser Hinsicht zu kennzeichnen.

k) Zur Prüfung auf blasenfreie und homogene Struktur werden 100 g Masse auf Verarbeitungstemperatur erhitzt und durch ein Sieb von 50 Maschen pro qcm gegossen, wobei keine grobkörnigen Bestandteile zurückbleiben sollen. Die in einem aus geleimtem Schreibpapier hergestellten Kästchen von etwa $5 \times 5 \times 5$ cm aufgefangene Masse wird nach dem Erstarren $\frac{1}{2}$ h in eine Eis-Viehsalzmischung gestellt; sie soll nach dem Aufbrechen im Innern blasenfrei sein.

K. Staubbindende Öle und Fußbodenpflegemittel.

(Bearbeitet von K. H. Schünemann.)

I. Straßenöle.

Zur Verhütung der Staubentwicklung werden die Straßenoberflächen mit Ölen oder Teeren imprägniert; die Wirkung der Öle beruht auf der geringen Verdunstung der schweren Ölanteile, die an der Luft durch Oxydation und Polymerisation asphaltartige, den Staub gut bindende Produkte bilden. Als Vorteil gilt die gleichzeitig desinfizierende Wirkung von Teer und Teerölen. Bei Verkehrswegen mit losen Kies- oder Sanddecken kann durch richtige Anwendung von Straßenölen eine Grundlage für den späteren Aufbau von Asphaltdecken geschaffen werden; häufiges Tränken sowie die Auswahl bereits asphalthaltiger Öle beschleunigen den Asphaltierungsprozeß und lassen auf der Oberfläche allmählich eine dünne Asphaltschicht entstehen¹. Mineralöle sowie Mischungen (Emulsionen) von Öl und Wasser, wie z. B. Westrumit, werden kalt auf die Straßenoberfläche gesprengt, während Teere meist in heißem Zustande aufgetragen werden. Die Auswahl geeigneter Öle richtet sich nach den klimatischen Verhältnissen und der Beschaffenheit des Bodens; gut geeignet sind getopte Rohöle und Crackrückstände. Weiterhin werden schwere Asphaltöle, Abfallöle, Teere, flüssige Asphalte, z. B. Lösungen von Petrolpech (Goudron) und Asphalten in leichten Mineralölen (Gasöl), insbesondere auch die sog. Kaltasphalt emulsionen (s. S. 445), nach Raschig auch sog. Kiton, ein Gemisch von Teer und Ton, als Staubbindemittel benutzt.

Zur Vereinheitlichung der verschiedenartigen, sich teilweise widersprechenden, zum Teil auch sachlich unbegründeten Anforderungen der verschiedenen Straßenölverbraucher wurden in USA. folgende Normen, zunächst für 5 Klassen von Straßenölen, vorgeschlagen (Tab. 64)²:

Tabelle 64. Eigenschaften von Straßenölen (amerikanische Normenvorschläge).

Eigenschaft	Klasse				
	A	B	C	D	E
Flammpunkt nach Cleveland mindestens °C . .	82	93	99	104	104
Viscosität bei 50° höchstens { sec Saybolt-Furol . .	100	225	350	500	800
{ entspricht E etwa . .	25	60	94	135	215
Verdampfungsverlust (5 h bei 163°, s. S. 328,) höchst. %	20	12	10	8	8
Asphaltückstand mit 100° Penetrat. bei 25° C mind. %	45	55	65	70	75
Duktilität des Rückstandes bei 25° C mind. cm . .	—	50	50	50	50

Alle Sorten sollen zu mindestens 99% in CCl₄ löslich sein und höchstens 0,5% Wasser enthalten. Die Aufstellung von Vorschriften über den Gehalt an Paraffin, Schwefel und Hartasphalt wird als wertlos abgelehnt.

II. Fußbodenöle und Bohnerwachse.

In bedeckten Räumen (Warenhäusern, Druckereien usw.), in denen durch großen Verkehr oder andere Umstände unangenehme, gesundheitsschädigende

¹ G. M. Mullins: Nat. Petrol. News 23, Nr. 32, 43 (1931).

² A. L. Foster: ebenda 24, Nr. 42, 27 (1932); zit. nach Bandte: Erdöl u. Teer 9, 109 (1933).

Staubaufwirbelungen auftreten, werden staubbindende Öle zur Benetzung des Fußbodens angewandt. Hierzu eignen sich am besten möglichst geruchlose, raffinierte Spindelöle, die genügend dünnflüssig sind, um schnell in die Poren des Fußbodens einzudringen und umgekehrt wieder schnell in der sich ansammelnden Staubschicht durch Capillarwirkung emporzusteigen und den Staub abzubinden; sie sollen ferner nicht fetten und sich bei der Reinigung ohne Mühe wieder entfernen lassen (dickflüssige Öle schmieren und verursachen Ausgleiten).

Gebräuchlich sind amerikanische Spindelöle (Typ B Pale) von d_{15} 0,880 bis 0,890, E_{20} 4,0 bis 6,5 oder geeignete ähnliche Öle anderer Provenienz, die auch nach Wochen keine klebrigen Ausscheidungen geben sollen.

Breitet man 1 cm Öl in einer flachen Glasschale von etwa 9 cm \varnothing und 1 cm Randhöhe aus und setzt es dann 4 Wochen der Luft und dem Licht aus, so sollen nach dieser Zeit das Öl und etwa vorhandene Ausscheidungen sich durch Zusammenschieben mit einem Kartonblatt leicht entfernen lassen; zähe, fest am Boden des Glases haftende Schichten dürfen nicht vorhanden sein.

Zusätze von Riechstoffen sind nicht erwünscht, soweit sie nur zur Überdeckung unangenehmer Gerüche dienen, Nitrobenzol ist als gesundheitschädlich zu verwerfen¹; als Entscheidungsmittel sind nur fettlösliche Anilinfarben zulässig, nicht Nitronaphthalin, weil es die Öle nachdunkeln läßt (besonders am Licht) und Dunkelfärbung des Fußbodens bewirkt. Zusätze von Firnis, Leinöl, Rüböl, Olein, Wollfett, Paraffin, Ceresin, Wachsen u. dgl. sind nicht notwendig, aber zuweilen gebräuchlich, ein geringer Zusatz von Olein erleichtert das Entfernen bei der Reinigung mit Seifenwasser. Als Zusatzstoffe für besondere Zwecke kommen noch Desinfektionsmittel in Frage.

Zum Entfernen des Kehrstaubes verwendet man auch, um das Aufwirbeln und nachfolgende Wiederabsetzen zu verhindern, mit Fußbodenölen getränktes Material wie Sägemehl, Korkmehl oder Sand.

Wasserlösliche Öle oder Öl-Wasser-Emulsionen, die gewöhnlich aus Oleinseifen, Spindelölen, Wasser und Alkohol bestehen, werden zuweilen noch angewandt, haben aber den Nachteil geringer Binfefähigkeit und lassen nach dem Verdunsten des Wassers eine dünne, schmierige Öl-Seifenhaut zurück².

Für Parkettfußböden, Möbel usw. dienen als staubbindende Öle neuerdings Gemische aus Schwerpetroleum mit Spindelölen, Leinöl, Firnis, Terpentinöl, Wollfett und anderen Zusätzen (sog. Mop-Öle). Sie sind durchweg mit fettlöslichen gelben oder orangefarbenen Anilinfarben entschleimt und zur Überdeckung des Petroleumgeruches parfümiert. Da sie mit einem Wischer (Mop) aufgetragen werden, müssen sie, um nicht zu schmieren, genügend dünnflüssig sein; die handelsüblichen Präparate haben etwa d_{15} 0,825—0,900 und E_{20} 1,2—2,5.

Für Linoleum ist reines Mineralöl ungeeignet, da es dessen Gefüge oberflächlich lockert und dadurch rasche Abnutzung bedingt; zur Behandlung von Linoleum sind den Bohnermassen ähnliche Präparate zu verwenden, welche die Oberfläche mit einer indifferenten Schutzhaut von Wachs überziehen.

Bohnerwachse³ sind entweder Lösungen von Wachsgemischen in Terpentinöl oder Benzin (Terpentinölersatz) oder wässrige Emulsionen bzw. halbverseifte Mischungen von Carnaubawachs, Montanwachs, künstlichen

¹ Mit Nitrobenzol versetztes Fußbodenöl soll z. B. bei Personen, die sich häufig in mit solchem Öl behandelten Räumen aufhalten, Hautausschläge an den Füßen hervorrufen.

² S. auch R. Heise: Arb. Reichsgesundh.-Amt 30, Heft 1 (1909).

³ C. Lüdecke: Schuhcremes und Bohnermassen, 2. Aufl., 1921; Carl Ebel: Die Fabrikation von Schuhcreme und Bohnerwachs. Halle: W. Knapp 1930.

Wachsen, Ceresin und Paraffin. Gewöhnlich sind sie schwach gefärbt und mit Nitrobenzol oder Amylacetat parfümiert. Die Verseifung erfolgt, zuweilen unter Zusatz fetter Öle, mit Pottaschelösung.

Die Bohnerwachse werden auf Menge der verseifbaren und unverseifbaren Bestandteile (S. 113), Art der zugesetzten Wachse (S. 950), Gehalt an Alkali und Grad der Verseifung (S. 877), Gehalt an Lösungsmitteln (S. 886) und Wassergehalt (S. 116) untersucht.

III. Luftfilteröle.

Zum Entstauben der Luft in Maschinenräumen von Elektrizitätswerken, in chemischen Fabriken, Nahrungsmittelbetrieben, Brauereien, Krankenhäusern sowie überall dort, wo es sich darum handelt, angesaugte Luftmassen von schädlichen Staubmengen zu befreien, werden als Netzmittel für Luftfilter geeignete Öle zum Binden des Staubes in großem Maßstabe angewandt. Der Staub wird beim Durchstreichen der Luft durch mit Öl benetzte Luftfilter mannigfaltiger Konstruktionen auf der Öloberfläche niedergeschlagen, vom Öl durchdrungen und in Absatzgefäßen zum Absetzen gezwungen. Staubfreie Luft dient zum Kühlen von Generatoren, zum Belüften der Würze auf den Kühlschiffen der Brauereien, zur Frischbelüftung von Räumen usw.¹

Als Luftfilteröle bewährt haben sich genügend ausraffinierte, nicht zur Verharzung neigende Spindelöle ohne aufdringlichen Erdöl- oder Petroleumgeruch, von genügender Dünflüssigkeit (E_{20} etwa 5), damit der Staub, vom Öl durchdrungen, sich im Öl absetzen kann und nicht auf der Oberfläche schwimmt. Die Öle sollen auch bei leichtem Erwärmen möglichst geruchlos bleiben und an die durchstreichende Luft keinerlei flüchtige Bestandteile abgeben, die sich wieder niederschlagen und z. B. bei Generatoren die Isolierung angreifen oder mit Luft entzündliche Gemische bilden können; die filtrierte Luft muß absolut ölfrei sein. Gefordert wird ferner Abwesenheit von Wasser sowie zugesetzten, sich verflüchtigenden, geruchverdeckenden Substanzen. Sofern es sich darum handelt, nicht nur den Staub, sondern auch schädliche Bakterien fernzuhalten, d. h. die Luft völlig zu entkeimen, erhält das als Trägerstoff dienende Öl noch keimtötende Zusätze; hierfür haben sich z. B. öllösliche organische Kupferverbindungen bewährt.

L. Vaselinöl (Weißöl) und Paraffinum liquidum.

(Unter Mitwirkung von K. H. Schünemann.)

I. Definition und Herstellung.

Als Vaselinöle² bezeichnet man über 280° siedende, auf hellgelbe bis wasserhelle Farbe raffinierte Erdöldestillate von kleinerer bis mittlerer Viskosität (s. u.); ganz farblose Sorten werden im Handel — sprachlich nicht korrekt, aber allgemein üblich — auch Weißöle genannt. Wasserklare, scheinfreie Vaselinöle, die bestimmten physikalischen und chemischen Prüfungen genügen müssen, führen den Namen Paraffinum liquidum.

Die Raffination erfolgt in der Regel durch konz., auch rauchende Schwefelsäure, Neutralisation mit Alkalien und nachfolgende Bleichung mit Bleicherden

¹ S. auch R. Meldau: Gesundheitsing. 49, 597 (1926).

² Früher auch als Paraffinöl bezeichnet; diese Bezeichnung ist aber heute nur für aus Braunkohlenteer gewonnene Öle gebräuchlich.

(evtl. unter Zusatz aktiver Kohle). Geeignete Neutraldestillate können unter Umständen auch nur mittels Bleicherden in helle Vaselineöle übergeführt werden.

Paraffinum liquidum wird vorzugsweise aus russischen, zum Teil auch aus kalifornischen Mineralölen durch Raffination mit viel rauchender Schwefelsäure (bis 100%) hergestellt. Russische Öle sind besonders geeignet und geben auch gute Ausbeuten. Der energische Angriff der rauchenden Schwefelsäure bewirkt starkes Sinken der spez. Gew. und der Viscositäten¹; z. B. zeigt russisches Maschinenöl von $d_{15} = 0,908-0,912$ und $E_{50} = 6,5-7,0$ nach der Raffination auf Paraffinum liquidum d_{15} etwa $0,885-0,890$ und $E_{50} = 4,5-5,5$; bei kalifornischem Öl² fällt d_{15} z. B. von $0,940-0,955$ auf etwa $0,887-0,900$, E_{50} von $7-9$ auf $3,5-4,5$.

Chemisch besteht Paraffinum liquidum — seinem Namen zuwider — im wesentlichen nicht aus Paraffin-, sondern aus Naphthenkohlenwasserstoffen³.

Handelsübliche russische Vaselineöle haben d_{15} etwa $0,860-0,890$, E_{50} etwa $1,6$ bis $6,5$ und höher sowie — da sie ebenfalls überwiegend aus paraffinfreien Naphthenkohlenwasserstoffen bestehen — sehr tiefe Stockpunkte (bis unter -50°); amerikanische Vaselineöle zeigen $d_{15} = 0,835-0,910$, $E_{50} = 1,5-5,0$, pennsylvanische Öle (auf Paraffinbasis) hohe Stockpunkte (etwa 0°). Neben diesen beiden hauptsächlichsten Provenienzen findet man auch Vaselineöle deutscher, polnischer, rumänischer, kalifornischer und anderer Herkunft.

II. Verwendung.

1. Öle für technische Zwecke. Gelbe bis farblose Öle zur Schmierung von Uhren, feinmechanischen Apparaten, Nähmaschinen, Waffen und Fahrrädern, zur Herstellung von Lederölen und -fetten, technischen Vaseline und Bohrölen, zum Verschneiden pflanzlicher Öle und in großen Mengen als Textilöle.

2. Öle für kosmetische, pharmazeutische und ähnliche Zwecke. Geruchlose, hellgelbe bis wasserhelle Öle für Salben und Pasten, als Haaröle, Blütenextraktionsöle, für pharmazeutische Zwecke (Ol. vas. flav.) und in der Nahrungsmittelindustrie zum Polieren von Kaffee, Reis, Käse, als Backöle u. dgl.

3. Öle für spezielle medizinische Zwecke (Paraffinum liquidum). Wasserhelle, scheinfreie, geruch- und geschmacklose Öle, dienen innerlich genommen als unschädliche Stuhlregelungs- und Heilmittel bei Darmleiden. Sie wirken rein mechanisch als Gleitmittel, ohne die Resorption der Nahrungsstoffe durch die Darmschleimhaut zu hindern, und werden selbst weder resorbiert noch chemisch verändert. Ein hoher Reinheitsgrad ist erforderlich, gelbe Öle wirken z. B. stark toxisch⁴.

III. Prüfung.

Die Prüfung erstreckt sich auf Feststellung von Farbe, Fluoreszenz, Geruch, Geschmack, spez. Gew., Viscosität, Stockpunkt, Vorhandensein fester Paraffinkohlenwasserstoffe, Gehalt an Seifen (Asche), fetten Ölen, Entschleunigungsmitteln⁵ und Farbstoffen.

¹ S. auch Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Aufl., S. 313. Berlin 1924.

² S. auch Lazar: Erdöl u. Teer 1, Heft 26, 9 (1925).

³ J. Marcusson u. C. Vielitz: Chem.-Ztg. 37, 550 (1913). Nach S. Kyropoulos: Ztschr. physikal. Chem. A 144, 41 (1929), soll Paraffinum liquidum jedoch aus einem praktisch naphthenfreien Gemisch von Isoparaffinen bestehen.

⁴ A. Láncoz: Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 112, 365 (1926); C. 1926, II, 610.

⁵ Zusatz von gelbem Vaselineöl (Ol. vas. flav.), das durch gelbe Anilinfarbe (Tropäolinfarbstoff = Alkalisalz der Sulfosäuren von Oxyazo- und Amidoazokörpern) gefärbt ist, macht sich bei damit hergestellten Vaseline und Salben unter Umständen störend bemerkbar. Geringe Säuremengen bewirken Freiwerden der Sulfosäure und lassen den gelben Farbton in Rot umschlagen. Nachweis des Farbstoffes durch Ausschütteln mit verdünnter HCl (Rotfärbung) oder durch Ausschütteln mit Alkohol (gelbe Färbung, schlägt beim Ansäuern in Rot um). Hermann Kunz-Krause: Apoth.-Ztg. 43, 181 (1928); C. 1928, I, 1889.

Vorschriften des D.A.B. 6 für Paraffinum

Aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnene, klare, farblose, nicht fluoreszierende, geruch- und geschmacklose, öltartige Flüssigkeit, die in der Kälte feste Anteile nur in geringen Mengen abscheiden darf. Flüssiges Paraffin ist in Wasser unlöslich, in Weingeist fast unlöslich, in Äther oder Chloroform in jedem Verhältnis löslich, d_{20} mindestens 0,881, Siedepunkt nicht unter 360°.

Prüfung auf fremde organische Stoffe. Werden 3 g flüssiges Paraffin in einem mit warmer Schwefelsäure¹ gereinigten Glase mit 6 g Schwefelsäure unter häufigem Durchschütteln 10 min lang im siedenden Wasserbad erhitzt, so darf das Paraffin nicht verändert und die Säure nur wenig gebräunt werden.

Werden 10 g flüssiges Paraffin mit 10 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 999 Wasser) 5 min lang unter gutem Umrühren in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzt, so darf die rote Farbe nicht verschwinden.

Prüfung auf Nitronaphthalin. Schüttelt man 3 g flüssiges Paraffin mit 15 ccm Weingeist, so dürfen nach dem Verdunsten des abgetrennten Weingeistes keine gelblich gefärbten Nadeln zurückbleiben (Nitronaphthalin).

Auf verseifbare Fette, Harze, freie Säuren und Alkalien wird wie bei Vaseline geprüft (s. S. 310). Mineralsäuren (Salzsäure, Schwefelsäure) oder deren Salze müssen völlig abwesend sein.

Die Bedingungen der Pharmakopöen anderer Länder lauten ähnlich, nur die für das spez. Gew. geforderten Werte sind zum Teil sehr verschieden, die Grenzen liegen zwischen 0,835 und 0,912 (15°). Die britischen und amerikanischen Pharmakopöen schreiben außerdem noch folgende Prüfung auf Abwesenheit von Schwefelverbindungen vor:

4 ccm Paraffinum liquidum werden mit 2 ccm absolutem Alkohol und 2 Tropfen einer klaren gesättigten Lösung von Bleioxyd in 20%iger Natronlauge 10 min auf 70° erwärmt; nach dem Erkalten darf keine Verfärbung eintreten (vgl. auch Doctor-Test, S. 217).

M. Paraffin.

(Bearbeitet von W. Bleyberg unter Mitwirkung von K. H. Schünemann.)

I. Definition, Vorkommen.

Unter „Paraffin“ versteht man technisch die aus Erdöl (auch Braunkohlen-, Torf- und Schieferter) abscheidbaren Gemische der bei Zimmertemperatur festen Grenzkohlenwasserstoffe, deren niedrigste Glieder n-Hexadecan, $C_{16}H_{34}$, Schmp. 18°, n-Heptadecan, $C_{17}H_{36}$, Schmp. 22,5° und n-Octadecan, $C_{18}H_{38}$, Schmp. 28° sind. Im engeren Sinne gelten technisch als Paraffin erst die von etwa 30° aufwärts schmelzenden Produkte, und zwar mit Schmp. 30–40° als Match- (Zündholz-)paraffin, 38–42° als Weichparaffin, 44–46° als Mittelparaffin und 50–52° oder darüber als Hartparaffin (zur Kerzenfabrikation). Für besondere Zwecke stellt man auch noch höher (bis 76°) schmelzende Paraffine her, z. B. mit Schmp. 58–60° zum Verschneiden von Ceresin (s. S. 474). Der Wert der Paraffine steigt im allgemeinen mit der Höhe des Schmelzpunktes.

¹ 94–98%. H_2SO_4 , üblich ist in Deutschland und anderen Staaten die Anwendung 95%iger Schwefelsäure.

Aus Erdölparaffinen wurden feste Glieder der Paraffinreihe von n-Hexadecan bis $C_{57}H_{116}$, Schmp. $96,5^{\circ}$, Mol.-Gew. 800¹ isoliert (s. auch Tab. 27, S. 132); synthetisch sind von F. Fischer und H. Tropsch² Paraffine bis zu 70 C-Atomen im Molekül (Mol.-Gew. etwa 1000, Schmp. etwa 110°) aufgebaut worden.

Während früher vielfach angenommen wurde, daß das undestillierte Erdöl nur oder überwiegend amorphes, sog. „Protoparaffin“ enthielte, welches erst bei der Destillation durch teilweise Zersetzung in krystallines „Pyroparaffin“ übergehen sollte, kommen nach neueren Arbeiten³ gewöhnliches (gut krystallisierendes) Paraffin und scheinbar amorphe (in Wahrheit nur schwer krystallisierbare) Ceresinkohlenwasserstoffe im rohen Erdöl nebeneinander vor. Letztere haben jedoch die Eigenschaft, gleichzeitig anwesendes Paraffin an der Krystallisation zu hindern⁴; daher läßt sich gut krystallisierendes Paraffin technisch nur aus Erdöldestillaten gewinnen, welche bei geeigneter Führung der Destillation frei von „amorphem“ Paraffin (Ceresin) sind. Die Ceresinkohlenwasserstoffe haben nämlich bei gleichem Schmelzpunkt erheblich höhere Siedepunkte als gewöhnliche Paraffinkohlenwasserstoffe und lassen sich überhaupt nur bei sehr gutem Hochvakuum unzersetzt destillieren (s. S. 473). Die niedriger siedenden Destillatfraktionen (Gasöle, Spindelöle) enthalten daher nur krystallines Paraffin; ceresinartige Kohlenwasserstoffe finden sich nur in den schwereren Schmierölfraktionen, besonders aber in den Destillationsrückständen (Zylinderöl, Vaseline, s. S. 308). Die Bedeutung einer sorgfältigen Fraktionierung in Verbindung mit leichter Crackung für die Bildung gut preßbarer Paraffindestillate wurde von H. J. Dunmire⁵ durch Vergleichsversuche nachgewiesen. Auch Schmutzstoffe (insbesondere Kolloide) hindern die Krystallisation des Paraffins, deshalb werden unreine Destillate vor dem Ausfrieren des Paraffins vorraffiniert (s. u.).

Das gewöhnliche Paraffin tritt in zwei Krystallformen, rhombischen Platten und Nadeln, auf, die sich aber nach Tanaka⁶ und seinen Mitarbeitern auf die gleiche Grundform, rhombische Platten mit Winkeln von 70° und 110° , zurückführen lassen; durch überwiegendes Wachstum in Richtung des stumpfen Winkels entstehen die Platten, durch Wachstum in Richtung des spitzen Winkels (70°) dagegen die Nadeln. Letztere krystallisieren aus konz. Lösungen, aus viscosen Lösungsmitteln sowie bei rascher Abkühlung, erstere aus verdünnten Lösungen, dünnflüssigen Lösungsmitteln und bei langsamer Abkühlung⁷. Beide Formen sind also chemisch identisch und lassen sich durch Wechsel der Krystallisationsbedingungen ineinander überführen.

¹ J. A. Carpenter: Journ. I.P.T. 12, 288 (1926).

² F. Fischer u. H. Tropsch: Brennstoff-Chem. 8, 165 (1927).

³ Ssachanien, Sherdewa u. Wassiliew: Nat. Petrol. News 23, Nr. 16, 49; Nr. 17, 67; Nr. 18, 51; Nr. 19, 71 (1931).

⁴ M. Bestushew: Erdöl u. Teer 7, 255, 271, 301 (1931).

⁵ H. J. Dunmire: Nat. Petrol. News 22, Nr. 17, 38 (1930).

⁶ Y. Tanaka, Y. Kobayashi u. S. Ohno: Journ. Fac. Engin., Tokyo Imp. Univ. 17, 275, 283 (1928); Tanaka u. Kobayashi: ebenda 17, 289 (1928); Tanaka, Kobayashi u. I. Arakawa: ebenda 18, 109 (1929); C. 1929, I, 220, 221, 739; 1930, I, 1283. Die Autoren untersuchten bei etwa 60° schmelzende Paraffine aus Schieferöl, verschiedenen Erdölen und aus Steinkohlen-Urteer und gelangten überall zu den gleichen Ergebnissen.

⁷ Vgl. auch E. Katz: Journ. I.P.T. 18, 37 (1932).

Im Gegensatz hierzu fanden Ferris, Cowles und Henderson¹ bei verschiedenen, durch wiederholte fraktionierte Destillation bei 1 mm Druck und Krystallisation aus Äthylenchlorid erhaltenen Paraffinfraktionen aus Midcontinent-Erdöl (Schmelzpunkte von etwa 30–65°), daß Nadeln und Platten von gleichem Schmelzpunkt sich in Mol.-Gew., Dichte (d_{40}), Brechung (n_D^{20}), Siedepunkt und Löslichkeit deutlich voneinander unterscheiden, also offenbar auch chemisch voneinander verschieden sind; daneben stellten sie noch eine „schlecht krystallisierende Form“ ohne ausgeprägte eigene Krystallform fest, welche in ihren obengenannten Eigenschaften zwischen den anderen beiden Formen steht. Die Beobachtung, daß in den niedrigsiedenden Fraktionen die Plattenform, in den höhersiedenden die schlecht krystallisierende und Nadelform überwiegen, entspricht den Feststellungen von Ssachanen und Mitarbeitern (l. c.) und Bestushew (l. c.)² und läßt darauf schließen, daß in den Platten echte (normale) Paraffine, in den anderen Formen dagegen Ceresinkohlenwasserstoffe (Isoparaffine) vorgelegen haben³. Auch die weitere Beobachtung von Ferris und Mitarbeitern, daß Gemische der verschieden krystallisierenden Paraffinarten sich aus Schmelzen oder Lösungen meistens schlechtkrystallin oder in Nadelform ausscheiden, deckt sich mit den oben erwähnten Angaben der anderen Autoren, wonach bereits minimale Zusätze von Ceresin die Krystallisation von Paraffin stören.

Bei synthetischen Normal- und Isoparaffinen wurde Folgendes beobachtet⁴: Die normalen Kohlenwasserstoffe $C_{36}H_{74}$ und $C_{38}H_{78}$ krystallisierten aus Benzin in gut ausgebildeten schiefwinkligen Tafeln, die normalen Kohlenwasserstoffe mit ungeraden C-Atomzahlen $C_{35}H_{72}$ und $C_{37}H_{76}$ dagegen teils in Nadeln, teils in Tafeln, deren Kanten, offenbar infolge Durchwachsung mit Nadeln, fast durchweg beschädigt waren. Von 3 Isoparaffinen der Struktur $(C_{17}H_{35})_2 \cdot CH \cdot R$ [$R = CH_3$, C_2H_5 , und $n-C_3H_7$] krystallisierten die Methyl- und Äthylverbindung aus Benzin oder Butylalkohol überhaupt nicht in erkennbaren Formen, während die n-Propylverbindung in an den Enden zugespitzten Tafeln (weder paraffin- noch ceresinähnlich) krystallisierte.

Weiteres über die Unterschiede zwischen Ceresinen und Paraffinen s. S. 470 f.

Der Gehalt der Rohöle verschiedener Provenienzen an festen Paraffinen schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen (Tab. 65; vgl. auch Tab. 33, S. 141 und Tab. 34, S. 143).

¹ Ferris, Cowles u. Henderson: Ind. engin. Chem. **21**, 1090 (1929), ref. C. 1930, II, 1929; Ind. engin. Chem. **23**, 681 (1931), ref. Erdöl u. Teer **7**, 514 (1931).

² Im Laboratorium des Verfassers von M. Pogačnik ausgeführte, noch unveröffentlichte Versuche über die Zerlegung eines Dzwiniacz-Ceresins (Schmp. 65–68°) aus Erdwachs durch Hochvakuumdestillation (Pogačnik: Diss. Techn. Hochsch. Berlin 1932) ergaben in den einzelnen Fraktionen das gleiche Bild wie die mit Erdölrückständen ausgeführten Versuche von Ssachanen und Mitarbeitern; die zuerst übergehenden Fraktionen krystallisierten in gut ausgebildeten Tafeln (aus Benzin), die höhersiedenden in Nadeln.

³ Röntgenographische Untersuchungen der von Ferris hergestellten Paraffinfraktionen durch G. L. Clark und H. A. Smith: Ind. engin. Chem. **23**, 697 (1931), bestätigten das Vorliegen von Gemischen von normalen und Isoparaffinen. Blättchen und Nadeln sowie Zwischenformen beobachtete auch E. Katz: Journ. I.P.T. **16**, 870 (1930), bei polnischen und asiatischen Paraffinen.

⁴ M. Pogačnik: Diss. Techn. Hochsch. Berlin 1932.

Tabelle 65. Paraffingehalt verschiedener Erdöle.

Herkunft	Paraffin %	Herkunft	Paraffin %	Herkunft	Paraffin %
Java	bis 40	Grosny . . .	0,2—6,5	Oklahoma. .	1,8
Tscheleken .	6—18	Pennsylvanien	2—4	Pechelbronn.	0,5 —2
Rangoon . .	10	Kanada . . .	3	Baku	0,25—2,5
Polen. . . .	1—10	Rumänien . .	2—3	Texas	0,08
Deutschland.	1— 9,4	Kalifornien. .	1,9	Emba	0,05—0,24

Für die technische Ausbeute an Paraffin ist der Paraffingehalt des undestillierten Rohöles nicht ohne weiteres maßgebend; das aus den Destillaten abgeschiedene Paraffin unterscheidet sich hinsichtlich der Menge und der Zusammensetzung von dem aus dem Rohöl unmittelbar abgeschiedenen (vgl. S. 170).

II. Gewinnung, Eigenschaften, Verwendung¹.

1. Gewinnung.

Die paraffinhaltigen Destillate werden entwässert und erforderlichenfalls zur Entfernung von Schmutz-, Harz- und Asphaltstoffen mit wenig konz. Schwefelsäure (bzw. Abfallsäure) vorraffiniert. Hierauf folgt die Abscheidung des Paraffins durch Ausfrieren und Abpressen. In der Regel werden die paraffinhaltigen Destillate in leichte und schwere unterteilt, von denen die letzteren gewöhnlich paraffinreicher sind, sich aber wegen ihres gleichzeitig höheren Gehalts an Kolloidstoffen schwerer entparaffinieren lassen. Die leichteren Destillate kann man daher in einer Stufe tiefkühlen (—5 bis —10°) und durch Abpressen mittels Filterpressen vom ausgeschiedenen Paraffin („Gatsch“) trennen, während schwerere Destillate hierbei einen stark ölhaltigen, schlecht weiter zu verarbeitenden Gatsch ergeben. Dieser wurde früher, um zur Schwitzung brauchbar zu werden, durch wiederholte Warmpressung mittels hydraulischer Pressen weiter entölt, was jedoch sowohl unwirtschaftlich als auch unhygienisch war, weil die verhältnismäßig unsauber arbeitenden hydraulischen Pressen zu der früheren Verbreitung der Paraffinkräte beitrugen². Nach Singer verdünnt man daher die schweren Öle mit entparaffiniertem Gasöl oder paraffinarmen Schwitzabläufen (s. u.) und kühlt diese Lösung in 2 Stufen ab: zuerst mit kaltem Wasser, wobei sich die hochschmelzenden, leicht zu reinigenden Paraffine ausscheiden („Warm“- oder „Plusgatsch“), dann, nach Abpressung des Warmgatsches, mit KälteLösung, wobei man den besonders zu verarbeitenden „Kalt“- oder „Minusgatsch“ erhält. Der Gatsch wird durch Schwitzung (s. u.) auf ölfreies Paraffin verarbeitet. Der Warmgatsch hat oft schon Stockpunkt über 50°, fühlt sich ziemlich trocken an, enthält 70 % und mehr Paraffin, ist lichtgelb oder grau und zeigt gute blättrige Kristallisation bei muscheligem Bruch. Kühlung unter 0° ergibt mehr oder weniger gut kristallisiertes Weichparaffin, oft noch von vasinartigem Aussehen, das hartnäckig Öl zurückhält.

Aus Paraffin-Naphthengemischen (Schmierölfractionen) läßt sich nach E. Pyhälä³ das leichter flüchtige Paraffin durch Wasserdampfdestillation unter Verwendung besonders konstruierter „Entparaffinierungs-Kondensations-Deplegmatoren“ in Form einer leicht preßbaren Paraffinmasse überreiben, während paraffinfreie Schmieröle zurückbleiben.

Zur Filtration muß das Paraffin möglichst grobkristallin sein, für die neuerdings viel benutzte Abscheidung mittels Zentrifugen (z. B. Sharples-Verfahren) eignet sich dagegen die „schlechtkristallisierende“ Modifikation besser. Um das gesamte Paraffin in dieser Form zu erhalten, vermeidet man eine zu scharfe Raffination, oder man setzt kristallisationshindernde Stoffe (z. B. „amorphes“

¹ Ausführliche Angaben s. L. Singer: Engler-Höfer, 1. Aufl., Bd. 3, S. 557 f.

² Singer: Petroleum 27, 214 (1931).

³ E. Pyhälä: Erdöl u. Teer 7, 446 (1931).

Paraffin) hinzu¹. Dieses Verfahren dient hauptsächlich zum Gewinnen paraffin-freier Schmieröle.

Schwitzprozeß. Das Paraffin wird in zahlreichen übereinander angeordneten Blechwannen (-pfannen), die in bestimmter Höhe ein Sieb haben, zunächst auf Wasser geschmolzen, dann läßt man das Wasser ab, bis das geschmolzene Paraffin eben auf dem Sieb liegt, läßt das Paraffin erstarren und zieht nun das Wasser ganz ab. Hierauf wird die ganze Schwitzkammer durch Dampf geheizt, worauf das dem Paraffin noch anhaftende Öl herausgeschwitzt und abgeleitet wird.

Nach Ssachanen² beruht das „Schwitzen“ nicht einfach auf einem Ausschmelzen der niedrigerschmelzenden Anteile, sondern es ist mit Rekrystallisation (Bildung größerer Paraffinkristalle) verbunden.

Die Nachteile des Trockenschwitzprozesses, wonach die ausschwitzenden Öltropfen verhältnismäßig viel Paraffin auflösen, werden durch Naßschwitzen nach Singer behoben³. Die Naßschwitzanlagen bestehen aus großen, mit warmem Wasser beschickten Eisenkästen, in welche hintereinander schmale „Körbe“ eingestellt werden. Eine Zirkulationseinrichtung bewirkt intensive Zirkulation des Wassers, so daß man die Temperatur außerordentlich scharf einregulieren kann. Die Körbe selbst bestehen aus gelochten Blechen und werden durch eine fahrbare Einrichtung mit dem zu behandelnden Paraffingatsch beschickt, und zwar, indem das flüssige Paraffin durch eine oder mehrere Düsen durch kaltes Wasser in erstarrte Flocken verwandelt wird, welche in die Körbe eingespült werden. Die in den erwärmten Kästen allmählich ausschwitzende Ölschicht sammelt sich an der Wasseroberfläche an und wird durch Überläufe u. dgl., mit etwas Wasser gemischt, fortgeleitet, während das feste Paraffin in den Körben zurückgehalten wird. Nach Beendigung des Vorschwitzens wird die Temperatur des Wassers erhöht, worauf das Paraffinschwitzen beginnt. Die bereits weitgehend entölten, stark paraffinhaltigen Schwitzabläufe werden durch Wiederholung des Verfahrens (zweite, dritte Schwitzung) vollkommen entölt.

Das nach dem Naßschwitzverfahren, zumal wenn man von vorraffinierten Produkten ausgeht, schon nahezu reine Paraffin wird erforderlichenfalls durch Säuern und Laugen noch raffiniert, durch aktive Kohle, Fullererde u. dgl. gebleicht und bildet dann, in Tafeln gegossen, das fertige Handelsprodukt.

Durch fraktionierte Kühlung und Schwitzung sowie durch Hochvakuumdestillation kann man zu kristallisierten Paraffinen vom Schmelzpunkt bis zu 75°, also in das Schmelzpunktsgebiet der aus Ozokerit gewonnenen hochwertigen Ceresine gelangen⁴.

2. Eigenschaften.

Raffiniertes Paraffin ist farblos, im festen Zustande von krystalliner Struktur, mehr transparentem als opakem Aussehen, praktisch geruch- und geschmacklos; es soll weniger als 0,5 % Öl und Feuchtigkeit enthalten. Schon geringe Ölbeimengungen beeinträchtigen die Transparenz.

Rohparaffin ist grau, gelb bis schmutziggelblich, Paraffinschuppen sind iß bis hellgelb, Weichparaffin ist silbergrau⁵; grünlichgelbe oder braune Farbe kann von fehlerhafter Destillation oder ungenügender Raffination, aber auch von Oxydation etwa vorhandener ungesättigter Öle herrühren.

Paraffin löst sich in vielen organischen Lösungsmitteln, und zwar um so schwerer, je höher sein Schmelzpunkt ist. Als Lösungsmittel, nach der

¹ D.R.P. 530304 (1926) und 530305 (1927), The Sharples Specialty Co.; vgl. C. Walther: Erdöl u. Teer 7, 446 (1931).

² Ssachanen: Petroleum 21, 735 (1925).

³ Wenn nichtsdestoweniger noch immer die Trockenschwitzerei vorwiegt, obwohl sie sehr viel Dampf erfordert, während andererseits große Mengen heißes Wasser in den Raffinerien ungenützt ablaufen, so liegt dies in gewissen konstruktiven Mängeln, welche bei den ersten ausgeführten Anlagen auftraten (L. Singer, Privatmitt.).

⁴ Die amerikanischen Schwitzverfahren s. Holde: Chem.-Ztg. 37, 54, 87 (1913).

⁵ Graefe: Laboratoriumsbuch, S. 63.

Stärke ihres Lösungsvermögens für Paraffin geordnet, seien genannt: CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 , Benzol, Benzin, Äther, Aceton, Äthylalkohol (95%), Methylalkohol. Im Gegensatz zu den erstgenannten Lösungsmitteln ist Paraffin mit den letzten 3 Stoffen auch im geschmolzenen Zustand nicht in jedem Verhältnis mischbar. Äthylalkohol dient ja zur Fällung des Paraffins in ätherischer Lösung (s. S. 171).

Nach Ssachanen¹ löst sich Paraffin in Erdölfractionen um so besser, je leichter diese sind; z. B. war ein Grosny-Weichparaffin (Schmp. 41/42°) in Benzin 10mal leichter löslich als in Maschinenöl.

Das deutsche Arzneibuch kennt kein Paraffin, das „Paraffinum solidum“ des D.A.B. 6 ist Ceresin (s. S. 473).

Nach der Pharmakopöe der USA. ist Paraffin eine farb-, geruch- und geschmacklose, mehr oder weniger transparente Masse, die sich aus Lösungen krystallin abscheidet, einen leicht fettähnlichen Griff hat und aus einem Gemisch von festen, hauptsächlich der Methanreihe angehörenden Kohlenwasserstoffen besteht. Es soll $d_{25} = 0,890\text{—}0,905$ und Schmp. $51,6\text{—}57,2^\circ \text{C}$ ($125\text{—}135^\circ \text{F}$) zeigen.

Die britische Pharmakopöe von 1914 (6. Ausgabe 1923) beschreibt Paraffinum durum (Hartparaffin) als ein farbloses, krystallines, mehr oder weniger transparentes, wachsähnliches Gemisch fester Kohlenwasserstoffe von leicht fettähnlichem Griff ohne Geruch und Geschmack. Schmp. (Capillare) $50\text{—}60^\circ \text{C}$. Prüfung auf Abwesenheit von Säuren durch Schütteln von 5 g Paraffin mit 90%igem Alkohol, der Lackmuspapier nicht röten darf; Prüfung auf Abwesenheit von Asche durch Abschwelen von 5 g Paraffin.

Nähere Zahlenangaben über verschiedene physikalische Eigenschaften von Paraffin s. im Abschnitt III (Prüfungen) unter Nr. 3, 4, 6 und 7.

3. Verwendung.

Paraffin dient zur Herstellung von Kerzen, als Isolationsmaterial in der elektrotechnischen Industrie, zum Konservieren von Nahrungsmitteln (Früchte, Käse), zur Herstellung von Flußsäureflaschen, zum Imprägnieren von Papier, Stoffen, Leder, zur Herstellung von Kunstvaselin usw.

Hartparaffine finden ausgedehnte Verwendung zum Verschneiden von Ceresin und von Carnaubawachs, das mit Paraffin zusammen raffiniert wird, sie werden ferner ihrer hohen Schmelzwärme und spezifischen Wärme wegen zu Paraffinpackungen bei thermischen Behandlungen benutzt.

Weich- und Matchparaffine finden Verwendung in der Zündholzindustrie, Weichparaffine in Amerika auch zur Herstellung von Kaugummi.

III. Prüfungen².

1. Probenahme.

Da beim Erstarren des Paraffins eine gewisse Entmischung stattfindet — es kann z. B. das Material vom Rande und der Mitte einer Paraffintafel Schmelzpunktsunterschiede bis zu $0,7^\circ$ zeigen —, so muß man die Probe nach Aufschmelzen und raschem Erstarrenlassen des gesamten Materials entnehmen³. Ohne Aufschmelzen des Paraffins kann man Durchschnittsproben auch durch Ausbohren der Tafeln in verschiedenen Richtungen mittels eines Stangenbohrers (S. 126) erhalten.

¹ Ssachanen: Petroleum **21**, 735 (1925).

² L. Singer: Ref. z. Internat. Petroleumkongr. Wien **1912**.

³ L. Singer: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **2**, Nr. 11 (1895).

2. Äußere Erscheinungen.

Färbung und Transparenz.

Der Farbton des Paraffins wird durch Vergleich von Probetafeln von bestimmter Größe und Dicke mit normierten Farbstofflösungen ermittelt, die sich in farblosen Glasflaschen befinden. Auch ein heizbares Colorimeter zur Prüfung des geschmolzenen Paraffins wurde vorgeschlagen¹. Diese Art der Prüfung ist auch in England² vorgeschrieben. Man verwendet dort ein heizbares Lovibond-Tintometer (Warmwassermantel oder elektrische Heizung), und zwar prüft man raffinierte Paraffine in 18" tiefem, Paraffinschuppen in 5" tiefem versilbertem Behälter.

Geruch und Geschmack. Ein auffälliger Geruch rührt nicht immer von mangelhafter Reinigung her, da Paraffin sehr leicht Gerüche anzieht. Im allgemeinen sind geschwitzte Paraffine geruchsschwächer als mit Benzin gepreßte.

Den Gehalt an riechenden Ölen bestimmt man durch Wasserdampfdestillation, indem man etwa 1 kg Paraffin im Kolben auf höchstens 150° erhitzt, mehrere Stunden lang einen Wasserdampfstrom hindurchbläst und die flüchtigen, in einem Kühler kondensierten, infolge von Paraffingehalt butterartig erstarrenden Anteile in einer Vorlage auffängt.

Struktur, Aussehen und Klang.

Der Augenschein bzw. die mikroskopische Untersuchung ergeben folgende Strukturunterschiede: kleinkristallin, grobkristallin (Nadeln oder Schuppen), gleichförmig, ungleichförmig, wachsartig, cersinartig.

Handelsparaffin soll sich nicht fettig, sondern schlüpfrig und trocken anfühlen; auf Papierunterlage darf es bei Zimmertemperatur nicht abfetten.

Hartes Paraffin gibt einen klingenden, weiches einen dumpfen Ton; der Klang gestattet daher einen Rückschluß auf gleichmäßigen Guß und Härtegrad.

3. Spez. Gewicht, Refraktion, Siedepunkt, Viscosität u. ä.

Das spez. Gew. der Paraffine (Bestimmung s. S. 4) steigt durchgehend mit dem Schmelzpunkt. Feste Handelsparaffine, Schmp. 42–75°, zeigten $d_{15} = 0,867–0,933$.

Bei russischen (Grosny) Paraffinen, Schmp. 28–71°, wurde analog $d_{20} = 0,859–0,933$ und im flüssigen Zustand $d_{80} = 0,745–0,779$ und $d_{100} = 0,731–0,766$ festgestellt³.

Der Ausdehnungskoeffizient des festen Paraffins ist sehr hoch, er beträgt nach W. v. Piotrowski⁴ 0,000842–0,005108, meist zwischen 0,001114 und 0,003492; für Grosny-Paraffine⁵, Schmp. 28–71°, berechnet sich als Mittel 0,00240 für Temperaturen zwischen 20 und 80° und 0,00064 für Temperaturen zwischen 80 und 100°. Die Kontraktion des geschmolzenen Paraffins beim Erstarren ist ebenfalls bedeutend, sie nimmt mit steigendem Schmelzpunkt zu und beträgt 11–15%.

Die Brechungsexponenten (S. 88) geschmolzener Paraffine (Schmp. 28–60°) betragen n_D^{20} 1,4135–1,4275, höherschmelzende Hartparaffine

¹ A. Scholz: Chem.-Ztg. 38, 497 (1914).

² I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., 1929, S. 114/15.

³ Ssachanen, Sherdewa u. Wassiliow: Nat. Petr. News 3, Nr. 17, 68 (1931).

⁴ W. v. Piotrowski: Ztschr. physikal. Chem. 93, 596 (1919).

⁵ Ssachanen, Sherdewa u. Wassiliow: l. c.

⁶ Graefe: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 17, 3 (1910).

(Schmp. 60–75°) zeigten n_D^{60} 1,4281–1,4328. Über Auswertung der Brechungsexponenten zum Nachweis von Paraffinzusätzen in Ceresin s. S. 475, zur Bestimmung des Ölgehaltes s. S. 303.

Der Siedepunkt betrug z. B. bei russischen Grosny-Paraffinen, Schmp. 28–71°, etwa 379–562°*; er lag wesentlich tiefer als bei Ceresinen von gleichem Schmelzpunkt.

Weitere Konstanten s. Tabelle 66 sowie unter Erdwachs, S. 472.

Tabelle 66. Eigenschaften von russischen Paraffinen¹.

Schmp. ° C	d_{20} g/l	d_{40} g/l	d_{100} g/l	Viscosität (Centipoisen)		Nitroben- zolpunkt: ° C	Weich- heits- grad ³	Bre- chungs- index n_D ⁴
				80°	100°			
40,0	879	753	740	1,995	1,452	47,6	—	— 3,6
44,3	901	757	745	2,966	1,766	52,2	26,0	0
47,0	906	760	747	2,426	1,738	52,4	26,0	— 0,5
49,0	909	761	747	2,794	1,959	53,4	18,2	+ 0,7
54,3	914	765	752	3,296	2,036	56,2	13,7	4,5
57,0	918	770	757	3,718	2,637	59,4	12,8	6,9
60,3	919	771	759	3,853	2,598	61,0	10,3	7,6
64,0	921	774	760	4,721	3,190	63,6	8,3	9,8
66,3	923	775	763	4,770	3,225	65,2	7,0	10,5
71,3	933	779	766	5,731	3,711	69,2	8,3	12,7

4. Flammpunkt.

Er wird nur gelegentlich, z. B. bei Benutzung von Paraffinheizbädern, zur Beurteilung der Entzündungsgefahr bestimmt, und zwar im offenen Tiegel nach S. 63.

5 Paraffine (Schmp. 44–72°) aus mitteldeutschem Braunkohlenteer zeigten im o. T. Fp. 186–233°, Brennpunkt 219 bis 271°.

Bei gleicher Herkunft des Paraffins steigen also die Flammpunkte mäßig, die Brennpunkte stärker mit steigenden Schmelzpunkten (s. Tab. 67).

Tabelle 67. Flammpunkte und Brennpunkte von galizischem Paraffin (nach L. Singer).

Schmp. °	Fp. P.-M. °	Fp. o. T. °	Brennp. °
43/45	181	190	217
49/50	185	200	229
50/52	188	203	235
52/54	192	206	249
54/56	185	210	248
56/58	191	213	251
58/60	191	224	265
60/62	—	226	267

5. Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt.

Diese Werte bilden in der Technik die wichtigsten Kennzeichen zur Charakterisierung der Paraffine.

a) Schmelzpunkt im Capillarrohr. Bei zu rascher Erwärmung, sowie bei Verwendung zu enger Capillaren fallen die Werte zu hoch aus. Bei guten Hartparaffinen soll die Differenz zwischen Beginn und Endpunkt

* Ssachanen, Sherdewa u. Wassiliew: l. c.

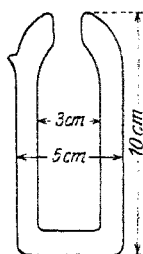
¹ Ssachanen, Sherdewa u. Wassiliew: l. c.

² Analog dem Anilinpunkt (S. 211), aber mit Nitrobenzol statt Anilin zu bestimmen.

³ Gemessen mit Penetrometer nach Richardson, s. S. 412.

⁴ In Skalenteilen des Butterrefraktometers.

des Schmelzens 2–4° nicht übersteigen. Ersterer liegt bei guten Kerzenparaffinen über 50°, bei geringeren Marken schon bei 47–48°.



b. 140. Shukoff-Apparat mit Vakuummantel.

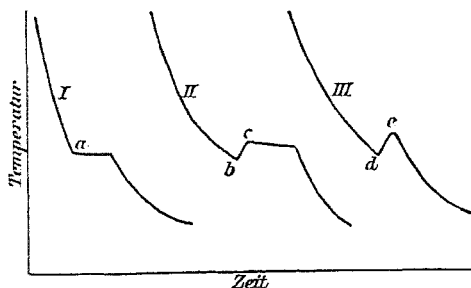


Abb. 141. Erstarrungskurven von Paraffin.

b) Erstarrungspunkt. Schärfere Werte als die Schmelzpunktsbestimmung liefert, wenn größere Materialmengen (20–50 cem) verfügbar sind, die Ermittlung des Erstarrungspunktes, am besten nach Shukoff.

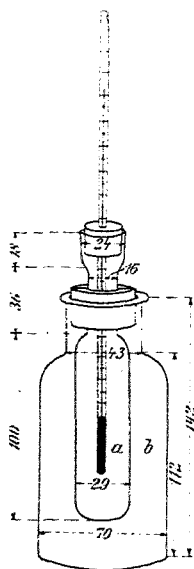


Abb. 142. Shukoff-Apparat mit Luftmantel.

α) Verfahren von Shukoff. Man füllt das Vakuummantelgefäß, Abb. 140, nahezu vollständig mit dem geschmolzenen Paraffin, setzt mittels Korkens ein in 0,2° geteiltes Thermometer (z. B. 30–80° C umfassend) so ein, daß die Kugel sich in der Gefäßmitte befindet, und schüttelt den Apparat von einer etwa 5° oberhalb des erwarteten Erstarrungspunktes liegenden Temperatur an regelmäßig so lange, bis der Inhalt sich deutlich getrübt hat. Dann notiert man ohne weiteres Schütteln alle 30 sec die zuerst fallende, dann entweder eine Zeitlang konstant bleibende (Abb. 141, Kurve I) oder nach Unterkühlung bis zu einem Maximum ansteigende (Kurven II und III) und dann wieder sinkende Temperatur. Als Erstarrungspunkte gelten die Temperaturen *a* bzw. *c* oder *e* (Abb. 141).

Statt des Vakuummantelgefäßes kann man auch einen gemäß Abb. 142 zusammengesetzten Apparat oder die ganz ähnlichen, für die Untersuchung von Fettsäuren verwendeten Geräte von Dalican oder Wolfbauer (S. 747) benutzen, bei denen aber natürlich die Wärmeisolierung (Luftmantel) weniger gut ist.

β) In England und Amerika übliche Methode¹. Die Bestimmung wird zwar als „Melting Point“ bezeichnet, tatsächlich wird aber nicht der Schmelzpunkt, sondern der Erstarrungspunkt bestimmt. In Übereinstimmung hiermit heißt die Methode neuerdings auch in England Bestimmung des „Setting Point“. Der sog. „American Melting Point“, eine konventionelle Größe, die in der Praxis kaum mehr direkt bestimmt wird², liegt etwa 3° F über dem A.S.T.M.-Paraffin Wax Melting Point.

¹ I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 115. London 1929; Meth. P.S. 11a; A.S.T.M.-Methode D 87–22, Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 176.

² Verfahren s. z. B. bei Burstin: Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie S. 244. Berlin 1930.

Prüfgerät. Zur Aufnahme des Paraffins dient das 100 mm lange Reagensglas *A* von 25 mm äußerem Durchmesser mit Thermometer T_1 und Rührer *R*, das von dem Luftbad *B* (114 mm $[4\frac{1}{2}''$] tief, 50 mm $[2''$] innerer Durchmesser) und weiterhin von dem mit Deckel, Thermometer T_2 und Rührer versehenen Wasserbad *C* (150 mm $[6''$] tief, 130 mm $[5\frac{1}{8}''$] innerer Durchmesser) umgeben ist. *B* und *C* können aus Metall und in einem Stück wie in Abb. 143 hergestellt werden.

T_1 ist ein 6—7 mm dickes, 37 cm langes Stabthermometer, das von 27—71° C in 0,1° C geteilt und auf eine Eintauchtiefe von 79 mm bei 25° mittlerer Faden-temperatur geeicht ist. Das Quecksilbergäß soll höchstens 28 mm lang sein, der Teilstrich 27° 105—115 mm über dem Boden des Quecksilbergäßes, Teilstrich 71° 25—40 mm unter dem oberen Ende des Thermometers liegen.

T_2 ist ein gewöhnliches, auf 1° C genaues Thermometer. Der Rührer *R* wird aus einem 3 mm starken, etwa 30 cm langen Messing- oder Kupferdraht in der aus Abb. 143 ersichtlichen Weise gebogen.

Versuchsausführung. Man schmilzt die Paraffinprobe in einem Wasserbade, dessen Temperatur höchstens 20° C über dem vermuteten Schmelzpunkt des Paraffins liegt, und füllt sie in das Reagensglas *A* 50 mm (2") hoch ein. Darauf setzt man den Apparat unter Innehaltung der in Abb. 143 angegebenen Maßverhältnisse mittels Korken zusammen und füllt Bad *C* mit Wasser, dessen Temperatur etwa 9—11° C unter dem erwarteten Erstarrungspunkt des Paraffins liegt. Diese Temperatur erhält man, nötigenfalls unter Rühren des Wassers, aufrecht, bis das Paraffin (ohne gerührt zu werden) auf etwa 5° oberhalb seines Erstarrungspunktes, also 14—16° oberhalb der Wasserbadtemperatur abgekühlt ist.

Von nun an rührt man nicht mehr das Bad, sondern das geschmolzene Paraffin, indem man Rührer *R* 20mal pro min durch das ganze Glas *A* auf- und abwärts führt. Alle 30 sec liest man die Paraffintemperatur auf 0,05° ab, bis die nach anfänglichem Fallen zeitweilig konstant gebliebene Temperatur abermals zu sinken beginnt. (Zur Sicherheit setzt man die Ablesungen noch wenigstens 3 min lang fort.)

Als Erstarrungspunkt, „I.P.T.-Paraffin Wax Melting Point“ bzw. „A.S.T.M.-Paraffin Wax Melting Point“ gilt der Mittelwert der ersten vier, innerhalb 0,1° C übereinstimmenden Thermometerablesungen. Nach Burstin (l. c.) liegen die so gefundenen Werte etwa 0,2—0,3° C tiefer als die Erstarrungspunkte nach Shukoff.

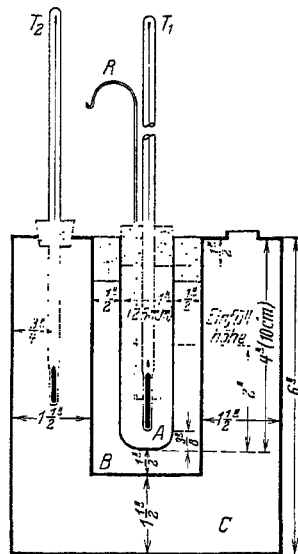


Abb. 143. Apparatur zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffin (I.P.T.- und A.S.T.M.-Methode).

Für kleinere Paraffinmengen geeignete Methoden.

γ) Die Hallesche, vom „Verein für Mineralölindustrie in Halle a. S.“ ausgearbeitete, im Paraffinhandel noch benutzte und für die zolltechnische Prüfung von Paraffinprodukten vorgeschriebene Methode liefert in verschiedenen Händen ungleichmäßig ausfallende, wesentlich höhere Erstarrungspunkte als die anderen Verfahren; diese Differenzen nehmen mit steigendem Erstarrungspunkt zu¹.

Auf der Oberfläche von etwa 70° heißem Wasser, das sich in einem etwa 7 cm hohen, 4 cm weiten Becherglase befindet, wirft man ein Stückchen Paraffin, das

geschmolzen einen Tropfen von höchstens 6 mm Ø bilden soll, und taucht ein Thermometer so tief ein, daß das Quecksilbergefaß ganz vom Wasser bedeckt ist. In dem Augenblick, in dem sich im Paraffinauge ein Häutchen bildet, liest man den Erstarrungspunkt ab. Das Becherglas muß durch Glastafeln während des Versuches vor Zugluft bzw. dem Atem des Beobachters geschützt werden.

δ) Bestimmung des Erstarrungspunktes am gedrehten (rotierenden) Thermometer (sog. galizische Methode), als Faustprobe in der sächsisch-thüringischen und polnischen Industrie üblich.

Man taucht das kugelförmige Quecksilbergefaß eines Thermometers in die geschmolzene, auf 60—70° erhitzte Masse und läßt das Thermometer nach dem Herausziehen unter fortwährendem Drehen in einem schräg gestellten Erlenmeyerkolben, gegen Luftzug geschützt, abkühlen. Die Temperatur, bei welcher der Tropfen am Quecksilbergefaß fest wird und sich mitzudrehen beginnt, ist die Erstarrungstemperatur.

ε) Bestimmung im Capillarrohr nach Graefe. Das Verfahren ist besonders dann angebracht, wenn sehr wenig Material zur Verfügung steht, z. B. nur die bei einer Paraffinbestimmung nach S. 171 abgeschiedene Menge.

Man schmilzt eine in eine Capillare eingebrachte, kleine Paraffinprobe im Reagensglas, das zum Teil mit Wasser gefüllt ist und ein in 0,2° geteiltes Thermometer enthält, während man durch eine Glascapillare Luft durch das Wasser bläst. Dann läßt man unter weiterem Luftdurchblasen abkühlen, bis der klare Paraffintropfen sich zu trüben beginnt (Erstarrungspunkt).

Eine vergleichende Übersicht über die nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte gibt Tabelle 68.

Tabelle 68. Nach verschiedenen Methoden erhaltene Erstarrungspunkte (°C) von Paraffin (nach Graefe).

Aus den Komponen- ten berechnet	Shukoff	Hallische Methode	Rotierendes Thermo- meter	Capillare
45	45	45,5	45,3	45,2
46	46	46,6	46,2	46,4
47	47,1	47,8	47,4	47,4
48	48,1	48,9	48,3	48,7
49	49,2	50,8	49,4	49,6
50	50,3	51,6	50,5	50,6
51	51,2	52,9	51,5	51,8
52	52,1	54,3	52,4	52,7
53	53,1	55,2	53,4	53,8
54	54,2	56,6	54,5	54,7
55	55	57,8	55,4	55,6

Bei Mischungen von Montanwachs oder Hartparaffin mit minderwertigem Weichparaffin können nach Graefe die Erstarrungseigenschaften des Materials nur durch ein Verfahren richtig gekennzeichnet werden, welches, wie das Shukoffsche, die Beobachtung der Erstarrungswärme einschließt.

Die zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Kerzenparaffin früher empfohlenen Anilide und Amide der höheren Fettsäuren, Reten usw. erhöhen den Erstarrungspunkt scheinbar, und zwar ziemlich stark, dadurch, daß sie bereits bei einer Temperatur auskristallisieren, bei der das Paraffin noch vollständig geschmolzen ist.

E. Dawidson und St. v. Pilat¹ empfehlen, außer dem Erstarrungspunkt nach Shukoff auch den Erweichungspunkt von Paraffin nach der Ring- und Kugelmethode (S. 409) zu bestimmen, der um so näher an dem Erstarrungspunkt liegt, je schärfer das Paraffin fraktioniert ist.

6. Schmelzwärme.

Die Schmelzwärme bestimmt man indirekt aus dem Mol.-Gew. und der Gefrierpunkts - Erniedrigung nach S. 78¹.

Die zur Untersuchung dienenden Paraffine werden durch Behandeln mit Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Normalbenzin von öligen Beimengungen befreit. Das Mol.-Gew. des Paraffins wird nach der Gefrierpunktsmethode in Naphthalinlösung, die molekulare Gefrierpunkts - Erniedrigung K durch Auflösen von Naphthalin in Paraffin ermittelt. Die Schmelzwärme wird nach der S. 78 angegebenen Formel berechnet.

Tabelle 69. Molekulargewichte und Schmelzwärmen verschiedener Paraffine.

Erstar- rungs- punkt ° C	d_{40}	Mol.- Gew.	Molekulare Gefrier- punkts- erniedrigung K	Schmelz- wärme cal/g
52,24	0,7735	325,6	54,35	38,92
55,21	0,7736	329,4	54,15	39,78
57,30	0,7742	388,9	53,68	40,65
59,60	0,7745	421,2	53,77	41,15
60,92	0,7745	428,6	53,41	41,75
62,20	0,7747	445,5	52,97	42,42
65,36	0,7750	500,9	52,18	43,88

Nach Tab. 69 wächst die Schmelzwärme mit steigendem Erstarrungspunkt, Mol.-Gew. und spez. Gew. des Paraffins².

7. Spezifische Wärme.

Die spez. Wärme ist von Bedeutung für die Bemessung der Kühlmaschinen usw. (Bestimmung s. S. 74); sie nimmt mit steigender Temperatur stark zu:

Tabelle 70. Spezifische Wärme von Paraffinen.

Material	Temperatur °	Spez. Wärme cal/g · Grad	Beobachter
Paraffin, fest . .	— 20 bis + 3	0,377	R. Weber, Diss. Zürich 1878
„ „ . .	— 19 „ + 20	0,525	
„ „ . .	+ 25 „ + 30	0,589	A. Battelli: Atti R. Ist. Veneto Sci. (6) 3, disp. 10, 1781 (1884/85)
„ „ . .	+ 35 „ + 40	0,622	
„ flüssig . .	+ 52,4 „ + 55	0,700	Nernst, Koref u. Linde- mann: Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Ber- lin 1910, 247
„ fest . .	— 76,4 „ — 1,5	0,372	
„ „ . .	+ 1,4 „ + 18,4	0,532	
„ „ . .	+ 1,5 „ + 29,2	0,775	

8. Lichtbeständigkeit.

Viele Paraffinsorten verändern ihre Farbe am Licht, jedoch nicht nur infolge von Oxydation, da eine Vergilbung auch bei hohem Vakuum eintritt; auch Ölgehalt, Raffinationsgrad, Fremdstoffe u. dgl. spielen hier eine

¹ G. v. Kozicki u. St. v. Pilat: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 24, 71 (1917).

² Tabellarische Zusammenstellung der Schmelzpunkte und Schmelzwärmen der normalen Paraffinkohlenwasserstoffe von Methan bis $C_{33}H_{68}$, teils auf Grund neuerer Bestimmungen, teils aus einer Formel für die „molare Schmelzentropie“ berechnet, s. bei G. S. Parks u. S. S. Todd: Ind. engin. Chem. 21, 1235 (1929).

Rolle. Nach L. Singer vergilben schwerere Paraffine rascher als die leichteren; besonders schnell sollen gemeinschaftlich raffinierte Paraffine mit weit auseinander liegenden Schmelzpunkten vergilben.

Das Paraffin wird zur Prüfung¹ in Tafeln oder Stangen gegossen, die eine Hälfte mit lichtdichtem Papier umgeben, worauf die Proben einige Tage oder Wochen (im Winter längere Zeit) dem direkten Sonnenlicht oder einige Stunden dem ultravioletten Licht einer Hg-Dampflampe auszusetzen sind. Ein Vergleich des belichteten und nicht belichteten Teils gibt ein Maß für die Stärke des Vergilbens. Größere Farbenunterschiede treten nur bei schlecht raffinierten Materialien auf; ganz lichtbeständige Paraffine sind freilich kaum anzutreffen.

Nach F. Sommer² hängt das „Vergilben“ opaker Paraffine auch vom Gehalt an ungesättigten, durch die Formolprobe feststellbaren cyclischen Kohlenwasserstoffen ab (Olefine kommen infolge der Behandlung der Handelsparaffine mit konz. Schwefelsäure nur bei ungenügend raffinierten Produkten in Betracht). Transparente Paraffine zeigten Formolitzahlen 0,02–0,3, opake Sorten 0,7–1,6.

Formolprobe nach Sommer. 20 g im Kolben geschmolzenes Paraffin werden mit 20 ccm konz. Schwefelsäure versetzt; ganz allmählich läßt man unter Vermeidung starker Erwärmung die gleiche Menge 40%igen Formaldehyds unter Schütteln zufließen, wobei sich der Kolbeninhalt intensiv dunkelrot färbt. Man beläßt den Kolben noch 20 min unter zeitweisem Umschütteln auf dem Wasserbad und entleert ihn dann in eine Porzellanschale, die man bis zur vollständigen Trennung des Reaktionsproduktes und des Paraffins weiter erwärmt. Nach dem Erkalten hebt man den Paraffinkuchen ab, gibt die darunter befindliche Flüssigkeit in einen Scheidetrichter und schüttelt sie nach starkem Verdünnen mit Wasser mit Chloroform aus. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels wird die Formolmenge bei 105° getrocknet und gewogen.

9. Mechanische Verunreinigungen.

Mechanische Verunreinigungen der Paraffinmassen, die sich technisch nicht ganz vermeiden lassen, bestimmt man nach S. 119, und zwar zweckmäßig unter Verwendung des besser lösenden Tetrachlorkohlenstoffs³ an Stelle von Benzol.

10. Paraffingehalt der Massen und Schuppen.

a) Fällungsmethoden.

Zur Bestimmung des Paraffingehaltes durch Fällung benutzt man in der Technik die Verfahren von Engler-Holde (Alkohol-Äther bei – 20°, s. S. 171), von Schwarz und v. Huber (Butanon bei – 15°, s. S. 172) und neuerdings besonders dasjenige von E. Erdmann⁴ (Aceton bei – 15°). Die nach den verschiedenen Verfahren erhaltenen Paraffinausbeuten stimmen aber nach Menge und Schmelzpunkt nicht überein.

Alkohol-Äther löst viel Weichparaffin und gibt daher geringere, aber der Praxis besser entsprechende Paraffinausbeuten als das Butanonverfahren. Zur erschöpfenden Bestimmung des Weichparaffins muß man bei ersterem Verfahren mehrmals nach S. 171 fällen oder eine der anderen Methoden benutzen. Butanon und Aceton geben fast gleiche, höhere Paraffin-

¹ E. Graefe: Laboratoriumsbuch, S. 73, 1923.

² F. Sommer: Petroleum 7, 409 (1911/12). Nach diesem Autor sind Paraffine mit mehr als 0,75% Ölgehalt stets opak.

³ Graefe: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 13, 30 (1906).

⁴ E. Erdmann: Braunkohle 17, 425 (1918).

mengen bei entsprechend tieferen Schmelzpunkten¹. Nach R. v. Walther und K. Elsmann soll aber das mit Aceton gefällte Paraffin nach Menge und Eigenschaften dem betriebstechnisch erfaßbaren und als wertvoll anzusehenden am besten entsprechen². Das Acetonverfahren wird bisher allerdings vorwiegend für Braunkohlenparaffin, weniger für Erdölparaffin benutzt. Ausführung s. S. 536.

Der Gehalt an Hartparaffin wird vergleichsweise sowohl in Weichparaffinmassen als auch in den fertigen Kerzen, gegebenenfalls nach Entfernung der Stearinsäure mittels Alkali, durch fraktioniertes Fällern der härteren Paraffine mit 96%igem Alkohol in ätherischer Lösung bei + 20° ermittelt³.

2 g stearinsäurefreies Paraffin bzw. Weichparaffinschuppen werden im Meßzylinder in 20 cm Äther ($d_{15} = 0,72$) gelöst und bei 20° tropfenweise mit 96%igem Alkohol bis zum Eintreten einer dauernden Trübung versetzt. Nach Zugabe von weiteren 5 cm Alkohol wird bei 20° gerührt und schnell durch ein glattes Filter filtriert. Das Filter legt man nach Entfernung des Niederschlages I, der auf einem tartierten Uhrglas gewogen wird, auf den Glasrichter zurück, setzt zum Filtrat nochmals 5 cm Alkohol bei 20°, filtriert wieder, wobei man Fraktion II erhält, und stellt schließlich in analoger Weise Fraktion III dar. Das Filtrat (Fraktion IV, Weichparaffin und etwa vorhandenes Öl) und die Niederschläge auf den Uhrgläsern werden auf einem Dampfbad von den Lösungsmitteln befreit und gewogen.

Vom ursprünglichen Paraffin sowie von den 4 Fraktionen werden die Schmelzpunkte in der Capillare bestimmt.

Das Butanonverfahren (S. 172) soll auch die Isolierung der Weichparaffine ermöglichen, wenn man zunächst bei - 5° die Hartparaffine und dann im Filtrat bei - 15° die Weichparaffine abscheidet.

Bei Weichparaffinen, die nicht mehr als 14% Öl enthalten, löst man nach Eisenlohr⁴ 0,5 g Substanz in 100 cm absolutem Alkohol, kühlt nach Zusatz von 25 cm Wasser auf - 18 bis - 20° ab, filtriert durch einen Paraffinrichter (Abb. 99, S. 172) ohne Saugpumpe ab, wäscht mit gekühltem Alkohol von 80 Vol.-%, bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser klar bleibt, und trocknet das Paraffin bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsiccator bei 35—40°.

b) Schwitzverfahren.

In den Fanto-Werken A.-G., Pardubitz, die nach dem Schwitzverfahren Paraffin herstellen, wird das Rohparaffin auch im Laboratorium unmittelbar nach dem Schwitzverfahren auf Paraffingehalt geprüft.

In einer kleinen, mit Wasserheizmantel versehenen und mit Asbestpappe beklebten Blechkammer wird auf ein Sieb 1 kg vorher in einer entsprechend großen Form zum Erstarren gebrachtes Rohparaffin gegeben. Die Wassermanteltemperatur wird durch eine kleine Flamme langsam erhöht und beobachtet. Die Abläufe gelangen durch einen Stutzen am Boden der Kammer in ein darunter gestelltes Gefäß und werden wie folgt bezeichnet:

Fraktion I vom Anfang des Schwitzens bis zu 33° Stockpunkt des Ablaufs, Fraktion II von 33° Stockpunkt bis zur Transparenz des Kammerinhalts.

Diese Einteilung erfolgte auf Grund praktischer Erfahrungen, nach denen in der Fraktion bis 33° Stockpunkt enthaltenes Paraffin durch erneutes Schwitzen nicht gewonnen werden kann. Die Grenze ist jedoch nicht bei allen Paraffinen 33°, sondern hängt von der Beschaffenheit des zum Schwitzen gelangenden Rohmaterials ab und kann manchmal bis zu 40° hinaufgehen.

¹ H. Steinbrecher: Braunkohlenarch. 1928, Heft 22, 76.

² R. v. Walther u. K. Elsmann: ebenda 1928, Heft 22, 71.

³ Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 20, 5, 241 (1902); Graefe: Laboratoriumsbuch, S. 74.

⁴ Eisenlohr: Ztschr. angew. Chem. 10, 300, 332 (1897); 11, 549 (1898).

Die beim ersten Schwitzen erhaltene zweite Fraktion wird umgeschmolzen, erstarren gelassen und erneut geschwitzt. Hierbei erhält man wieder eine

Fraktion I bis 33° Stockpunkt des Ablaufs und eine

Fraktion II bis zur Transparenz des Kammerinhalts.

In der Kammer verbleibt ein transparentes Paraffin, welches dem bei der ersten Fraktionierung erhaltenen zugegeben wird; Fraktion II gelangt wieder zum Schwitzen. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange (3—5mal), als eine genügende Menge der Fraktion II zum Schwitzen vorliegt. Ist dies nicht mehr der Fall, so werden alle Fraktionen I vereinigt und in diesem Gemisch der Paraffingehalt nach Engler-Holde bestimmt. Auch in der letzten Fraktion II, welche wegen der kleinen Menge nicht mehr zum Schwitzen gelangt, wird das Paraffin nach Engler-Holde bestimmt. Von den so erhaltenen Zahlen werden erfahrungsgemäß 60—65% als praktisch ausbringbare Paraffinmenge angerechnet.

Die gesamte Paraffinausbeute summiert sich somit aus

1. dem bei sämtlichen Schwitzungen erhaltenen transparenten Schwitzgute,
2. 60—65% des nach Engler-Holde bestimmten Paraffingehalts der ersten Fraktionen,
3. 60—65% des nach Engler-Holde bestimmten Paraffingehalts in der Fraktion II, welche infolge der kleinen Menge nicht mehr geschwitzt werden konnte.

Hat man nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren den Gehalt an Reinparaffin ermittelt, so bleibt als Rest der sog. Ölgehalt.

11. Ölgehalt im Reinparaffin.

Transparentes Paraffin wird dem opaken gegenüber bevorzugt, weil es als praktisch ölfrei gilt.

Ein Täfelchen Hartparaffin, aus dem zu prüfenden Paraffin gegossen, darf, einige Tage in Papier eingeschlagen, keinen Ölfleck auf dem Papier zurücklassen¹.

Weichparaffin darf, auf einen Tonteller bei +15° aufgestrichen, keine öligen Bestandteile an den Ton abgeben und seinen Erstarrungspunkt nicht ändern.

Die Ölmenge kann — abgesehen von den unten angeführten indirekten Methoden — entweder durch Fällung des Paraffins nach einem der oben erwähnten Verfahren und Eindampfen des ölhaltigen Filtrats oder — in Anlehnung an die Praxis — durch Abpressen bestimmt werden. Nach ersterem Verfahren findet man jedoch höhere Werte als nach letzterem, z. B. nach Singer² bei einem transparenten (technisch als ölfrei geltenden) Paraffin noch bis zu 3,6% Öl. Auch S. S. Nametkin und S. S. Nipontowa³ finden durch Fällung mit Alkohol-Äther zu hohe Werte für den Ölgehalt.

Die z. B. nach Engler-Holde bestimmten Ölmenngen sind nach Graefe nur bei einem größeren Ölgehalt als 1% und nur bei härteren Paraffinen maßgebend. Dem Aussehen des Paraffins ist mehr Gewicht beizulegen.

Zur Pressung empfiehlt Graefe⁴ folgendes Verfahren:

200—300 g Paraffin werden in einem 70 mm hohen, sich nach unten verjüngenden Blechkasten von quadratischem Grundriß (oben 80 mm, unten 65 mm Kantenlänge) aufgeschmolzen und 4 h im Eisschrank auf — 5 bis — 10° abgekühlt; der nunmehr herausgeschnittene Kuchen wird auf gekühltes Filtrierpapier gebracht, rasch in gleichfalls gekühlte Filtrierleinwand gehüllt und in einer Schraubenpresse, deren Backen zuvor durch zwischengeklemmtes Eis abgekühlt wurden, 5 min lang stark gepreßt. Dann schmilzt man den Preßrückstand in gewogener Schale auf. Die Differenz gegenüber dem Gewicht des Ausgangsmaterials ergibt den Ölgehalt.

¹ Graefe: Laboratoriumsbuch, S. 72, 1923.

² Singer: Petroleum 4, 1038 (1909/10); Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 16, 202 (1909).

³ S. S. Nametkin u. S. S. Nipontowa: Neftj. Chosjaistwo 17, 533 (1929).

⁴ Graefe: Laboratoriumsbuch, S. 34, 1923.

Diese Arbeitsweise liefert nach Graefe ein etwas öhaltiges Paraffin, ergibt jedoch mit der Betriebspraxis, speziell für die Bestimmung der Paraffinausbeute aus Paraffinmassen, recht gut übereinstimmende Werte.

Ein ähnliches Verfahren ist neuerdings unter genauer Beschreibung der zu verwendenden hydraulischen Presse sowie der Arbeitsweise (dreimalige, je 5 min dauernde Pressung von 2,5–3 cm Paraffin bei 15,6° C unter 70 at Druck) von der A.S.T.M.¹ zur Bestimmung des auspreßbaren Öles (einschließlich etwaiger Feuchtigkeit) versuchsweise vorgeschlagen worden. Auf diese Weise wird zwar nicht der gesamte Ölgehalt ermittelt, jedoch soll durch das Verfahren gerade der vom technischen Standpunkt aus interessierende ausbringbare Ölgehalt richtig gekennzeichnet werden.

Auch in England² bestimmt man den Ölgehalt im Paraffin durch Pressung, indem man 33 g Substanz zwischen zwei gewogenen runden Leinenfiltern von 143 mm Ø 5 min lang hydraulisch mit 70 at preßt. Das Öl wird teils von den Leinenfiltern, teils von außerhalb derselben befindlichen Papierfiltern aufgesaugt. Seine Menge wird durch Rückwägung des Preßkuchens (einschließlich des an den Leinenfiltern befindlichen Paraffins) ermittelt.

Einige von der A.S.T.M. früher versuchsweise vorgeschlagene indirekte Methoden zur Bestimmung des gesamten Ölgehaltes, die auf der Bestimmung der Refraktion bzw. auf der Messung der Veränderung des Stockpunktes eines Paraffinöles durch Zusatz des aus dem Paraffin mittels Äthylenchlorid extrahierten Öles beruhten, haben einer systematischen Nachprüfung nicht standgehalten³.

Eine verbesserte refraktometrische Methode zur Bestimmung des Ölgehaltes in Paraffin, die vor allem für Betriebsuntersuchungen, bei denen stets das gleiche Rohmaterial vorliegt, geeignet zu sein scheint, wurde von W. v. Piotrowski und J. Winkler⁴ in Anlehnung an ein von Diggs und Buchler⁵, sowie noch früher von M. Freund und G. Palik⁶ vorgeschlagenes Verfahren ausgearbeitet. Dem Verfahren liegen folgende Beobachtungen zugrunde:

1. Die Brechungsexponenten von Mischungen aus Öl und Paraffin sind additiv.
2. Bei Verwendung des gleichen Rohöles zeigt das im Paraffin verbleibende Öl den gleichen Brechungsexponenten wie das beim Pressen oder Schwitzen des Paraffins bei der Fabrikation abfallende Öl, wenn man diesem die darin verbliebenen Paraffinreste durch Filtration bei —21° entzieht.
3. Durch Filtration eines öhaltigen Paraffins über Bleicherde bei 80° wird dem Paraffin alles Öl entzogen, ohne daß die Zusammensetzung der festen Paraffinbestandteile sich ändert.

Zur Ausführung der Bestimmung verfahren die Autoren demnach folgendermaßen:

Das bei der kalten Pressung des Paraffinöles abfallende (nur etwa 4% Paraffin enthaltende) sog. „blaue Öl“ wird mit Kieselerde im Verhältnis 2:1 gemischt, die Mischung auf —21° abgekühlt und bei —21° an einer kräftigen Saugpumpe filtriert. An einem Tropfen des Filtrats (paraffinfreies Öl) wird der Brechungsexponent bei 60° bestimmt (n_D). Andererseits stellt man ein ölfreies 100%iges Paraffin her, indem man 10 g des zu untersuchenden Paraffins bei 80° durch 5 g Terrana filtriert. Sind die Brechungsexponenten (bei 60°) des zu untersuchenden

¹ Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 185.

² I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 119 (1929).

³ A.S.T.M.-Jber. 1928 des Comm. D 2, S. 12.

⁴ W. v. Piotrowski u. J. Winkler: Erdöl u. Teer **6**, 447, 463 (1930).

⁵ Diggs u. Buchler: Ind. engin. Chem. **19**, 125 (1927).

⁶ M. Freund u. G. Palik: Petroleum **15**, 758 (1919/20).

Paraffins bzw. des daraus hergestellten 100%igen Paraffins n_x bzw. n_p , so berechnet sich der Ölgehalt des Paraffins nach der Formel

$$O = \frac{n_o - n_p}{n_p - n_x}$$

n_x kann bei einem gegebenen Rohöl als konstant angesehen werden (z. B. bei Boryslaw-Rohöl nach Piotrowski und Winkler 1,4887), so daß nur n_p und n_x von Fall zu Fall bestimmt zu werden brauchen.

Die Verfasser empfehlen das gleiche Verfahren auch als Schnellmethode zur laufenden Betriebskontrolle des Paraffinöls auf Paraffingehalt.

Nametkin, Welikowski und Nipontowa (l. c.) fanden, daß die Konsistenz von Paraffin durch Ölzusätze sehr stark herabgesetzt wird, z. B. erniedrigte ein Zusatz von 1% Spindelöl ($E_{50} = 2,2$) zu völlig ölfreien Paraffinen von den Schmelzpunkten 46,2–57,7° und Konsistenzwerten von 60–260 kg nach Richardson¹ die Konsistenz durchschnittlich um 30%; enthielt das Paraffin schon vorher Öl, so war die Abnahme der Konsistenz geringer, z. B. betrug

bei einem ursprünglichen Ölgehalt des Paraffins von %	0,25	0,5	1,0	2,0	4 u. m.
die Abnahme der Konsistenz bei 1% Ölzusatz .%	23	20	15	10	6,5

Mit Hilfe dieser Zahlen läßt sich der Ölgehalt näherungsweise durch 2 Konsistenzmessungen ermitteln.

12. Schwefelgehalt.

Da Kerzen aus schwefelhaltigem Paraffin unter Umständen beim Abtropfen silberne Leuchter schwärzen können, empfiehlt sich die in England übliche qualitative Prüfung, ob eine in das geschmolzene, auf etwa 170° erhitzte Paraffin getauchte blanke Silbermünze oder ein blankes Kupferblech geschwärzt werden.

Quantitative Bestimmung des Schwefels s. S. 100f.

13. Sonstige Prüfungen von Paraffin und Paraffinkerzen.

Fremde Beimengungen wie Stearin (Stearin- und Palmitinsäure), Harz u. dgl. werden an der SZ. bzw. VZ. erkannt (Bestimmung s. S. 110 und 113).

Näheres hierüber sowie über die Unterscheidung von Erdöl- und Braunkohlenparaffin und die Prüfung von Paraffinkerzen s. Abschnitt „Braunkohlenteer“, S. 539/40.

N. Vaselin².

(Unter Mitwirkung von K. H. Schünemann.)

Als Vaselin (oder Vaseline) bezeichnet man natürliche oder künstliche, bei gewöhnlicher Temperatur (15°) salbenartige Gemische von festen und flüssigen Kohlenwasserstoffen des Erdöls.

¹ Diese Berechnung ist nicht ganz verständlich, da nach Richardson (S. 412) die Härte nicht in kg, sondern in Penetrometergraden ausgedrückt wird.

² Literatur: Engler-Höfer: Das Erdöl, 1. Aufl., Bd. 1; Day: Handbook of the Petroleum Industry, New York 1922, Bd. 1 u. 2; L. Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Aufl., Berlin 1924; Lockhart: American Lubricants, 3. Aufl., Easton, Pennsylv., 1927; Archbutt u. Deeley: Lubrication and Lubricants, 5. Aufl., London 1927.

I. Naturvaselin.

1. Herstellung.

Naturvaselin wurde angeblich zuerst 1869 durch R. A. Chesebrough¹ aus Destillationsrückständen von pennsylvanischem Rohöl hergestellt. Aus paraffinhaltigen, asphaltarmen Rohölen werden sorgfältig unter Zuhilfenahme von Dampf und Vakuum die leichten Fraktionen abdestilliert (etwa vorhandene stark riechende Stoffe werden durch Einblasen von Luft abgetrieben), bis ein salbenartiger halbfester Rückstand, der sog. Petrolatum Stock², vorliegt, ein Gemisch von festen mikrokristallinen Paraffinkohlenwasserstoffen und viscosen Ölen. Speziell pennsylvanische Rohöle liefern den besten Petrolatum Stock, das Ausgangsmaterial für die Vaselineherstellung; daneben werden in geringen Mengen auch polnische, russische u. a. Rohölrückstände auf Vaseline verarbeitet. In USA. werden neuerdings auch aus Erdöl abgeschiedene amorphe Wachse wie Rodwax³, Absitz- und Zentrifugenwachs⁴ sowie Tankbodenwachs⁵ dem Petrolatum Stock hinzugefügt und zur Vaselineherstellung mit herangezogen. Große Geschicklichkeit erfordert das Abdestillieren der leichten Fraktionen aus den geeigneten Rohstoffen zwecks Konzentration derselben. Das erhaltene Endprodukt soll ein gutes neutrales Rohvaselin von bestimmtem Schmelzpunkt, amorphem, nicht kristallinem Gefüge, nicht zu salbenartiger Konsistenz, aber doch von bestimmter Festigkeit und leicht fadenziehendem Charakter sein. Der Destillationsprozeß dauert oft 40 h und länger, bevor der verbleibende Rückstand (Petrolatum Stock, Rohvaselin) filterfertig ist. Er ist — je nach der Farbe des verarbeiteten Rohmaterials — gelbrot bis dunkelgrün und infolge eines Gehalts an Erdölharzen etwas klebrig, der Tropfpunkt liegt zwischen 35 und 54°⁶.

Durch Entfärben mit Fullererde (auch aktiver Kohle) und Filtrieren in geheizten Filterpressen oder Bleichen in Absorptionstürmen erhält man helles Vaseline. Zum Teil geschieht das Bleichen auch nach Verdünnen mit Benzin, das nach dem Bleichprozeß wieder abgetrieben wird⁷. Je nach der Menge des angewandten Bleichmaterials ist das gewonnene Vaseline von weißer oder gelber Farbe, weniger gebleichte Sorten sind rötlichgelb oder rötlichgrün. Außer durch Filtrieren über Entfärbungsmittel wird helles Vaseline auch durch Raffination von Rohvaselin mit konz. oder rauchender Schwefelsäure gewonnen. Das nach diesem Verfahren erhaltene Vaseline ist jedoch unter Umständen weniger wertvoll als nur durch Filtrieren hergestelltes, da bei zu starker Raffination mit Schwefelsäure ein Teil der Zügigkeit leicht verloren gehen kann. Raffination mit Schwefelsäure in

¹ In Deutschland soll es bereits um 1865 bei der Firma Korff in Bremen durch den ungarischen Chemiker G. Rácz hergestellt worden sein. Engler-Höfer: Das Erdöl, 1. Aufl., Bd. I, S. 395.

² Petrolatum ist der in USA. übliche Ausdruck für Vaseline, und zwar sowohl für Rohvaselin (Petrolatum Stock) als auch für raffiniertes Vaseline, das auch Petrolatum Jelly, Petroleum Jelly, Vaseline und Ungt. Petrolei genannt wird. Day: l. c. 2, 359f.

³ Rodwax oder Röhrenwachs, ein dunkelbraunes Wachs, Schmp. etwa 50°, setzt sich in Rohrleitungen und Pumpen aus paraffinreichen Rohölen ab und unterbricht häufig die Förderung. Day: a. a. O.

⁴ Beide Wachse gewinnt man aus filtrierten paraffinhaltigen Zylinderölen bei der Fabrikation von kaltebeständigen Zylinderölen (Bright Stocks). Das Entwachsen geschieht in Benzinlösung durch Abkühlen auf tiefe Temperaturen und Entfernen des Waxes durch Absitzenlassen (veraltet), mittels Filterpresse oder Zentrifuge (z. B. nach Sharples oder dem Laval-S-N-Tri-Verfahren). Day: a. a. O.

⁵ Tankbodenwachs, Schmp. etwa 46°, Farbe gelb bis dunkelgrün, setzt sich beim Lagern von Paraffinbasis-Rohölen auf dem Boden der Lagertanks ab. Day: a. a. O.

⁶ Petrolatum von über 50° Tropfpunkt und viscoserem Charakter, das durch stärkere Konzentration erhalten werden kann, fand früher vielfach Verwendung als Kabelvaselin (S.280); es ist durchweg ausgesprochen dunkelgrün. Über die Verarbeitung von Petrolatum auf Ceresin s. S. 468.

⁷ Lockhart: American Lubricants, 3. Aufl., Easton, Pa., 1927. S. 18.

einem Lösungsmittel und nachfolgendes Bleichen mit Fullererde wird in USA. ebenfalls angewandt.

Die Herstellungskosten sind infolge des großen Verbrauchs an Entfärbungsmitteln sehr hoch, so daß ein Verschneiden mit dem billigeren Kunstvaselin naheliegend und lohnend ist.

2. Eigenschaften.

Das reine Naturvaselin ist homogen, in dünnen Lagen durchscheinend, salbenartig, von eigentümlichem Glanz und je nach der Farbe von bläulicher oder grünlicher Fluoreszenz. Die weißen und gelben pharmazeutischen Sorten sind geruch- und geschmacklos, die dunkleren haben durchweg leichten Petroleumgeruch und dienen — neben ausgedehnter technischer Verwendung — nur veterinär-medizinischen Zwecken. Man stellt pharmazeutisches Naturvaselin mit Schmelz- und Tropfpunkten zwischen 35 und 54° her, entsprechend den pharmazeutischen Vorschriften der einzelnen Staaten. Das spez. Gew.¹ liegt bei 15° zwischen 0,865 und 0,909, bei 100° zwischen 0,804 und 0,885. Die Viscositätsunterschiede beim Naturvaselin sind beträchtlich (s. Tab. 71, S. 308), da sie von der Herkunft des Rohstoffes und der Art der Verarbeitung abhängen². Feste Paraffinkohlenwasserstoffe sind nur in relativ geringen Mengen vorhanden³, der Gehalt an diesen ist durch die Konsistenz bedingt und beträgt im Mittel etwa 15 %. Russisches Naturvaselin enthält z. B. weniger als amerikanisches⁴. Der Hauptträger der zügigen Eigenschaften des Naturvaselins ist in Verbindung mit viscosen Ölen die Anwesenheit von festen, in ihrem Verhalten dem Ceresin entsprechenden Kohlenwasserstoffen.

3. Verwendung.

Weißes und gelbes Naturvaselin wird für sich allein oder mit Zusätzen für kosmetische und pharmazeutische, sowie für spezielle medizinische Zwecke gebraucht, z. B. als geschätzte Salbengrundlage und zum Überfetten von Seifen. Die technischen Sorten dienen als Rostschutzmittel, zum Einfetten und Konservieren von Waffen, Geschirr und Lederwaren, zum Wasserdichtmachen von Leder, als

¹ S. auch Archbutt u. Deeley: *Lubrication and Lubricants*, 5. Aufl., S. 308. London 1927. Die USA. Pharmakopöe 10. Ed. schreibt ein spez. Gew. von 0,820—0,860 bei 60° C vor.

² Naturvaselin von niederem Schmelzpunkt (das z. B. aus hochschmelzendem durch Hinzufügen von pharmazeutischem Vaselineöl erhalten werden kann), wie es für spezielle medizinische Zwecke als Augensalbe, Brandsalbe usw. gefordert wird, hat unter Umständen auch geringere Viscosität als in Tabelle 71, S. 308 angegeben. R. Holdermann: *Apoth.-Ztg.* 44, 1155 (1929), gibt von 12 untersuchten pharmazeutischen Naturvaselinen, Schmp. 35—41°, als niedrigsten Wert $E_{60} = 1,6$ an.

³ Nach Gurwitsch: *Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung*, 2. Aufl., S. 396. Berlin 1924, etwa 10—20% vom Schmp. 53—57°; Holde u. Schünemann (bisher unveröffentlicht) erhielten aus pennsylvanischem gelbem Naturvaselin, Tropfpunkt 44°, 20% feste ceresinartige Kohlenwasserstoffe, Schmp. 59—61° und 80% hellgelbes Mineralöl von $d_{15} = 0,867$ und $\eta_{50} = 5,7$. Durch Umkrystallisieren der festen Anteile aus Isopropylalkohol wurden etwa zwei Drittel als vollständig ölfreie, hochschmelzende ceresinartige Kohlenwasserstoffe vom Schmp. 74—75° und Brechungsindex $n_{90} = 15,8$ erhalten.

⁴ A. S. Welikowski u. S. S. Nipontowa: *Neftj. Chosjaistwo* 15, 477 (1928); C. 1931, I, 394.

Grundlage für Lederfette, für Schmierzwecke, als Zusatz für Maschinenfette, als Kugellagerfett usw. Über die Verwendung von Petrolatum als Kabelvaselin vgl. S. 280.

II. Kunstvaselin.

Kunstvaselin wird durch Auflösen von Paraffin — meist unter Zusatz von Ceresin — in raffinierten Mineralölen (z. B. 20 Teilen Paraffin in 80 Teilen Mineralöl) in der Wärme hergestellt.

Da reines Paraffin schlecht gebundene und daher meist Öl ausschwitzende Kunstvaseline ergibt, setzt man ihm in der Regel zur Erzielung einer besseren Bindung und Homogenität, sowie zur Erhöhung des Schmelzpunktes, etwas Ceresin zu. (Auch Montanwachs- und Harzzusätze sind üblich.) Je nach der Farbe des verwandten Ceresins bzw. Mineralöls erhält man weiße bis gelbe Produkte. Die Verwendung von möglichst viel Ceresin sowie viscosen Ölen und Verrühren des Vaselins während des Erstarrens bis unterhalb des Erstarrungspunktes tragen zur Erzielung naturvaselinartiger Produkte bei.

Kunstvaselin für pharmazeutische Zwecke (das Ungt. Paraffini des deutschen Arzneibuches, 5. Aufl.¹⁾ wird als eine Mischung von Paraffin, Ceresin und Vaselineöl bezeichnet. Gelbes Apothekervaseline (Ungt. paraffin. flav.) besteht z. B. aus 8% naturgelbem Ozokerit, 7% Paraffin 50—52° und 85% hellem, geruchlosem Vaselineöl², ein weißes (Ungt. paraffin. alb.) wird entsprechend aus weißem Ozokerit und medizinischem Weißöl hergestellt.

Kunstvaselin wird häufig als billigerer Ersatz für die gleichen Zwecke wie Naturvaselin verwendet.

III. Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Vaseline.

Die Unterschiede liegen hauptsächlich in der verschiedenen Struktur. Reines Naturvaselin ist weich, salbenartig, fadenziehend und in dünner Schicht durchscheinend (transparent), Kunstvaselin ist meist kurz abreißend, körnig oder knotig, nicht durchscheinend, starrsalbig und daher nicht fadenziehend.

Der Charakter des Naturvaselins sollte nach der früheren Auffassung³ durch die Gegenwart fester amorpher Paraffinkohlenwasserstoffe, der des Kunstvaselins durch kristalline Kohlenwasserstoffe bedingt sein, die z. B. aus amorphen durch Zersetzungsdestillation entstehen können. Mabery⁴ und andere Forscher vertraten die Ansicht, daß zwischen kristallinen und amorphen Paraffinen kein Unterschied besteht. Gurwitsch⁵ nahm an, daß alle festen Kohlenwasserstoffe des Erdöls kristallin sind, und daß sich die sog. amorphen nur durch ihre geringere Kristallgröße von den kristallinen unterscheiden. Diese geringere Kristallgröße führt Gurwitsch darauf zurück, daß die undestillierten Naturvaseline noch viscos — bei der Destillation nicht oder nur unter Zersetzung übergehende — Ölbestandteile enthalten, die die Kristallisation der festen Kohlenwasserstoffe hemmen. Amerikanische Forscher⁶ gaben ähnliche Ursachen an, die die Kristallisation von „amorphen“ Paraffinen einschränken oder verhindern sollen, wie z. B.

¹ In der 6. Auflage (1926) des D.A.B. wird Ungt. Paraffini nicht mehr aufgeführt.

² S. auch Seifensieder-Ztg. 53, 821 (1926).

³ S. Engler u. Böhm, Engler-Höfer: Das Erdöl, Bd. 1, S. 395f. 1913.

⁴ Engler-Höfer: l. c.

⁵ Gurwitsch: l. c.; vgl. auch H. Suida u. H. Kamptner: Asphalt u. Teer 31, 669 (1931).

⁶ S. Petrol. Engr. 1931, 80—84, wo von F. W. Padgett ein Auszug aus den wichtigeren Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben wird.

Verunreinigungen, Verbindungen kolloidaler Natur, viscose Öle, Oberflächenspannungserscheinungen u. a. Padgett¹ läßt die Möglichkeit offen, daß die Verunreinigungen aus Kohlenwasserstoffen mit verzweigten Ketten bestehen können. Nach Ssachanen, Sherdewa und Wassiliew² sind die aus Destillationsrückständen russischer Rohöle abgeschiedenen festen Paraffinkohlenwasserstoffe als Ceresine von zarter mikrokristalliner Struktur aufzufassen. Je nach Herkunft und Art der Verarbeitung dieser Rückstände sind die darin enthaltenen Ceresine von mehr oder weniger großen Mengen natürlich vorhandener Paraffine begleitet. Aus neueren Feststellungen des Verfassers³ ergibt sich folgendes: Aus Naturvaselin (desgleichen aus viscosen, nicht destillierten Erdölen) abgeschiedene feste Kohlenwasserstoffe haben Ceresincharakter, sie ergeben mit den abgetrennten Ölen oder mit anderen Ölen gleicher Viscosität zügiges Naturvaselin, wie es aus den gleichen Ölen auch mit aus Ozokerit stammendem Ceresin erhalten werden kann, während destillierte Paraffine unter gleichen Bedingungen nur kurzabreißendes körniges Kunstvaselin ergeben. Danach sind also Naturvaseline als Gemische fester Kohlenwasserstoffe von Ceresincharakter mit viscosen Mineralölen anzusehen⁴ (vgl. auch S. 289 u. 469).

Für die Herstellung von Kunstvaselin werden durchweg dünnflüssige Vaselineöle verwandt, daher ist es in vielen Fällen möglich, durch Destillation mit Wasserdampf oder im Vakuum diese dünnflüssigen Öle von den festen Bestandteilen abzutrennen und als solche zu identifizieren. Ein niedriger Flammpunkt ($< 200^{\circ}$ nach Marcusson), sowie die meist geringere Viscosität von Kunstvaselin gegenüber Naturvaselin sind ebenfalls gute Kennzeichen. Die erwähnten Unterschiede sind allerdings stark abhängig von der Viscosität der benutzten Mineralöle, treffen aber für die meisten handelsüblichen, wenn auch nicht für alle Kunstvaseline zu. Auch der früher als grundlegend angesehene Unterschied, daß Kunstvaselin beim Erwärmen plötzlich aus der breiigen Form in die flüssige übergeht, gilt, wenn auch für

Tabelle 71. Viscositäten von natürlichem und künstlichem Vasin.

Art des Vaselins	Tropfpunkt nach Ubbelohde °	Englergrade bei °C			
		50°	60	80	100
Weißes amer. Naturvaselin	38—51	4—7	2,8—8,0	2,0—4,1	1,6—2,5
Gelbes amer. Naturvaselin	38—51	6—15	3,8—10,0	2,7—5,0	1,8—2,9
Kunstvaselin ⁶	25—50	1,8—3,5	1,5—1,8	1,3	1,2
Dgl. ⁷	47	tropft	3,8	2,9	2,3
Dgl. ⁵	39	nicht bestimmt	3,8	2,24	1,66
Dgl. ⁹	39	desgl.	11,0	5,0	2,76

¹ Padgett: l. c. S. 84.

² Ssachanen, Sherdewa u. Wassiliew: Nat. Petrol. News 23, Nr. 16, 49, Nr. 17, 67; Nr. 18, 51; Nr. 19, 71 (1931); C. 1931, II, 942, 1798.

³ Holde u. Schünemann: bisher unveröffentlicht.

⁴ Geringe Mengen von Normalparaffinen sind als natürliche Begleitstoffe häufig vorhanden.

⁵ Nur für bei 50° vollkommen geschmolzenes Vasin angegeben.

⁶ Aus Paraffin bzw. Paraffin-Ceresingemischen mit Vasinöl von $E_{50} = 2,0$ hergestellt.

⁷ Aus 8% Ceresin, 7% Paraffin und 85% viscosen Vasinöl ($E_{50} = 9,0$) hergestellt.

⁸ Nach Gurwitsch: a. a. O., S. 395; Viscosität des zur Herstellung benutzten Öles ist nicht angegeben.

⁹ Nach Gurwitsch: a. a. O., S. 395; anscheinend aus Paraffin und viscosen Rückstand hergestellt, hat nur theoretisches Interesse.

die meisten handelsüblichen Kunstvaseline, so doch nur für solche, die aus dünnflüssigen Vaselineölen und gewöhnlichem krystallinem Paraffin bzw. mit nur geringen Ceresinzusätzen hergestellt sind. Werden jedoch größere Mengen Ceresin an Stelle von Paraffin sowie viscosa Öle verarbeitet, so ergeben sich, wie schon oben erwähnt, Produkte, die im Verhalten dem Naturvaselin ähnlicher sind (s. vorstehende Tabelle).

Die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff in der Wärme soll nach der einschlägigen Literatur bei natürlichem Vaseline stärker als bei künstlichem sein und war daher früher von verschiedenen Autoren¹ zur Unterscheidung vorgeschlagen worden. Sie mag früher bei beiden Vaselinearten für einzelne Produkte kennzeichnend gewesen sein, ist es aber heute nicht mehr, da einerseits durch Schwefelsäureraffination hergestellte Naturvaseline relativ unempfindlich sind, andererseits aber stärker ausraffinierte amerikanische und russische Vaselineöle, die zur Kunstvaselinherstellung dienen, durch Sauerstoff bei Temperaturen über 100° außerordentlich stark oxydierbar sind. Ebenfalls ist die verschiedentlich vorgeschlagene Heranziehung der Jodzahl zur Unterscheidung nicht brauchbar. Wenn auch gute, pharmazeutischen Ansprüchen genügende weiße Naturvaseline mit Jodzahlen bis etwa 5 (nach Hübl), gelbe mit solchen bis zu 7 vorkommen, so gibt es doch auch solche mit geringerer JZ., bis herab zu 0, z.B. die durch Schwefelsäureraffination gewonnenen Sorten. Infolge der scharfen Prüfungen auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe in den verschiedenen pharmazeutischen Vorschriften sind Naturvaseline mit hohen Jodzahlen jetzt nicht mehr im Handel². Bei Kunstvaselinen hängt die Höhe der Jodzahl von den Jodzahlen der benutzten Paraffine und Mineralöle ab, die heute praktisch nur gering oder gleich Null sein können. Der durch die Höhe der Jodzahl angezeigte Gehalt an Doppelbindungen kann besonders nachteilig wirken bei solchem Vaseline, das dem rauchlosen Pulver als Stabilisator zugesetzt wird, da ungesättigte Verbindungen mit den bei der langsamen Zersetzung des Pulvers freiwerdenden Stickoxyden äußerst instabile Verbindungen eingehen³.

IV. Prüfungen.

1. Äußere Erscheinungen. Farbe und Fluorescenz werden zweckmäßig in der Aufsicht am ungeschmolzenen, in der Durchsicht am geschmolzenen Vaseline beobachtet, hierbei z. B. im 15 mm weiten Reagensglas. Zur zahlenmäßigen Angabe der Farbe ist in USA. das Union-Colorimeter (S. 320) gebräuchlich.

Zur Prüfung in diesem erhitzt man das Vaseline 11—17° C (20—30° F) über seinen Schmelzpunkt; im übrigen verfährt man wie S. 320 angegeben. Sehr dunkle Produkte (Kabelvaselin) werden mit wasserhellem Leuchtpetroleum (nicht dunkler als Nr. 21 nach Saybolt, s. S. 233) im Volumenverhältnis 15 Vaseline zu 85 Petroleum (beides auf 11—17° C über den Schmelzpunkt des Vaselins erhitzt), verdünnt.

Der Geruch wird am geschmolzenen Vaseline geprüft.

2. Physikalische Prüfungen. Zur Bestimmung der Konsistenz benutzt man den Konsistenzmesser von Kibling oder den Apparat der A.S.T.M. (S. 382),

¹ Engler u. Böhm: Dingl. polytechn. Journ. 262, 568f. (1886). R. Fresenius: ebenda 236, 503 (1880).

² Im Jahre 1928 von R. Poggi: Giorn. Chim. ind. appl. 10, 601 (1928); C. 1929, I, 2380, untersuchte Naturvaseline zeigten noch Jodzahlen (Hanuš) 11,3—16,9, ein weißes Naturvaselin allerdings nur 2,2.

³ Nach R. Poggi: l. c., geben ungesättigte Verbindungen im Vaseline Anlaß zu unliebsamen Störungen.

zur Tropfpunktsbestimmung den Ubbelohde-Apparat. Das spez. Gew. kann man beim festen oder geschmolzenen Vaselin, z. B. bei 15, 60 oder 100° bestimmen.

3. Chemische Prüfungen auf freie Säuren, Alkalien, Asche, Seifen, Fette, Wachse, Harze, Farbstoffe usw. s. S. 109f.

4. Besondere Vorschriften des D.A.B. 6: Das Arzneibuch unterscheidet Vaselinum album, weißes, und Vaselinum flavum, gelbes Vaselin.

Beide Vaseline sollen aus Rückständen der Petroleumdestillation gewonnenes Mineralfett (ersteres gebleicht), also Naturvaselin darstellen und zwischen 35 und 45° zu geruchlosen, blau fluoreszierenden, klaren Flüssigkeiten schmelzen, welche bei weißem Vaselin grünlich, bei gelbem Vaselin gelb gefärbt sein sollen. Beide Vaselinsorten sollen unlöslich in Wasser, wenig löslich in Weingeist¹, leicht löslich in Chloroform und Äther sein.

Unter dem Mikroskop dürfen beide Vaselinsorten bei etwa 200facher Vergrößerung nur feine nadelförmige, aber keine körnigen oder grob krystallinischen Gebilde zeigen (Prüfung auf Kunstvaselin).

Werden 5 g weißes oder gelbes Vaselin mit einer Mischung von 3 g Natronlauge (14,8—15% NaOH) und 20 ccm Wasser unter Umschwenken zum Sieden erhitzt, so darf die nach dem Erkalten abfiltrierte Flüssigkeit beim Übersättigen mit Salzsäure keine Ausscheidungen geben (Prüfung auf verseifbare Fette und Harze).

Werden 5 g weißes Vaselin mit 20 g siedendem Wasser bzw. 5 g gelbes Vaselin mit 20 g siedendem Weingeist geschüttelt, so müssen der wässrige bzw. alkoholische Auszug nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung farblos bleiben (Prüfung auf Alkalien), dagegen nach darauffolgendem Zusatz von 0,1 ccm 0,1-n KOH gerötet werden (Prüfung auf Säuren)².

Der Weingeistauszug des gelben Vaselins darf als solcher nicht gefärbt sein (Prüfung auf Teerfarbstoffe).

Werden 10 g weißes oder gelbes Vaselin mit 10 Tropfen 0,1%iger wässriger Kaliumpermanganatlösung 5 min lang in einer bis zum Schmelzen des Vaselins erwärmten Reibschale gemischt, so darf die Kaliumpermanganatlösung ihre violette Farbe nicht verlieren (Prüfung auf fremde organische Stoffe).

Werden 3 g weißes Vaselin mit 6 g Schwefelsäure (94—98%) in einer mit Schwefelsäure gereinigten Schale zusammengerieben, so darf sich das Gemisch innerhalb einer Stunde höchstens bräunen, aber nicht schwärzen (Prüfung auf fremde organische Stoffe).

5. Von den ähnlich lautenden Vorschriften der Arzneibücher anderer Staaten seien der Kürze wegen nur die geforderten Schmelzpunkte wiedergegeben: England 40—46° (weiß) bzw. 38—46° (gelb), Holland 41—50°, Schweden 38—50°, Norwegen 48—50°, Schweiz 38—42°, Italien 35—45°, Japan 35—42°, USA. 45—48°.

V. Deutsche zollamtliche Vorschriften.

Im Warenverzeichnis zum deutschen Zolltarif fällt Vaselin unter Nr. 258: Vaselin (Erzeugnis aus Mineralöl von weicher, butterartiger Konsistenz), Vaselinsalbe, Paraffinsalbe (durch Zusammenschmelzen von gereinigtem festen und flüssigen Paraffin hergestellt, also = Kunstvaselin), nicht wohlriechend, nicht mit Heilmittelstoffen versetzt.

¹ 90,09 bis 91,29 Vol.-% = 85,80 bis 87,35 Gew.-% Alkohol.

² Der Gehalt an wasser- bzw. alkohollöslichen freien Säuren muß demnach < 0,11 ber. als NZ., sein. Strengere Anforderungen in bezug auf Säurefreiheit werden an Vaselin für Geschoßherstellung gestellt, welches dem Nitroglycerinpulver zwecks Herabsetzung seiner Explosionstemperatur und Schonung der Geschützrohrzüge zugesetzt wird. Von einzelnen Geschoßfabriken wurde freie Säure nur in einer Menge von 0,04, ber. als NZ., zugelassen. Für sonstige technische Zwecke, wie Schmierung oder Rostschutz, wird man im allgemeinen weniger strenge Anforderungen stellen und freie organische Säure entspr. NZ. 0,1, unter Umständen bis 0,4, als unschädlich zulassen, wenn nicht strengere Vereinbarungen vorliegen. Es scheint aber keine Schwierigkeiten zu bereiten, Naturvaselin säurefrei herzustellen, da absolut säurefreies im Handel anzutreffen ist.

Zollamtlich werden die paraffinhaltigen Produkte der Tarifnummern 250 (Paraffin), 251 (Weichparaffin) und 258 (Vaseline) von den Schmierölen (Tarifnummer 239) lediglich gemeinsam durch den Stockpunkt unterschieden, in der Weise, daß die bis $+30^{\circ}$ flüssigen Produkte im allgemeinen als Mineralschmieröle nach Nr. 239, d. h. zum niedrigsten Zollsatz, zu verzollen sind¹.

O. Mineralschmieröle.

(Bearbeitet von G. Meyerheim unter Mitwirkung von C. Walther.)

I. Herstellung und Einteilung².

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Schmieröle dienen die nach dem Abdestillieren der Benzin-, Leuchtöl- und Gasölfraktionen aus dem rohen Erdöl verbleibenden flüssigen Rückstände, welche in Rußland „Masut“, in Rumänien „Pacura“ und in Amerika „reduced oil“ oder „long residuum“ genannt werden. Die Destillation dieser Rückstände erfolgt im allgemeinen mit überhitztem Dampf im Vakuum. In neuerer Zeit wird hierbei, besonders bei stark asphalthaltigen Rohölen, Hochvakuum bis zu einem Restdruck von 3 oder 5 mm Quecksilber benutzt³. Aus wärmetechnischen Gründen und zwecks Vermeidung von zu langer Destillationsdauer nimmt man die Destillation in zunehmendem Maße nicht mehr in Blasen, sondern in Anlehnung an die Röhrendampfkessel durch Erhitzen der Öle in Röhren und anschließende fraktionierte Kondensation der Dämpfe vor. Man gewinnt hierbei eine Reihe von Schmieröledestillatfraktionen von steigenden Siedegrenzen, Viscositäten, spez. Gew. usw. und, je nach dem Grade, bis zu welchem man die Destillation treibt, entweder einen flüssigen Rückstand, der durch entsprechende Raffination auf Schmieröle verarbeitet werden kann (in Amerika „cylinder stocks“, bzw. „bright stocks“ genannt), oder einen halbfesten bzw. einen festen Rückstand (Erdölasphalt bzw. Petrolkoks).

Sofern die einzelnen Fraktionen oder die schmieröhlhaltigen Rückstände Paraffin enthalten, werden sie im allgemeinen entparaffiniert. Dazu werden sie, erforderlichenfalls nach Verdünnung mit Benzin, abgekühlt und dann

¹ Erlaß des Reichsschatzamtes, Privatmitt. von Dr. H. Schnell (Technische Prüfungs- und Lehranstalt der Reichs-Zollverwaltung Altona). Ein früher von der technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes ausgearbeitetes genaueres Verfahren zur Unterscheidung der in die einzelnen Tarifklassen gehörigen paraffinhaltigen Erdölprodukte (s. 6. Aufl. dieses Buches, S. 317) ist amtlich nicht eingeführt worden.

² S. unter anderem Gruse: Petroleum and its Products, 1928.

³ Ein besonders schonendes Destillationsverfahren ist die Destillation im Hochvakuum mit direktem Quecksilberdampf nach T. Chmura: D.R.P. 464900 (1926). Günstig sind im Vergleich zur Wasserdampfdestillation der hohe Siedepunkt des Quecksilbers (leichte Kondensierbarkeit), seine geringe spezifische und Verdampfungswärme und sein hohes spez. Gew., welches die Trennung des Öles vom Quecksilber erleichtert. Auch durch Hochvakuumdestillation (6–7 mm Hg) unter indirekter Heizung mit Quecksilberdampf lassen sich ohne nachträgliche Raffination sehr helle hochviscose Destillate erzielen: Sun Oil Co.: D.R.P. 423049 (1925); s. auch E. N. Klemgard: Refiner natur. Gasoline Manufacturer 7, Nr. 2, 57 (1928).

von dem ausfallenden Paraffin mit Hilfe der Filterpresse oder Zentrifuge nach dem „Sharples-Verfahren“ befreit¹ (vgl. S. 291).

Die paraffinfreien bzw. entparaffinierten Rückstände und Destillate, letztere meist nach Redestillation, werden raffiniert. Einige, von Natur aus helle, insbesondere pennsylvanische Öle werden nur mit Bleicherde behandelt, wobei man sog. „Filtrate“ erhält; die meisten Öle werden aber mit Schwefelsäure und danach mit Alkali bzw. Ätzkalk sowie Bleicherde (häufig zusammen mit Ätzkalk) oder auch nur mit Schwefelsäure und danach Bleicherde behandelt, wobei „Raffinate“ entstehen. Auch flüssige schweflige Säure dient als Raffinationsmittel (Edeleanu-Verfahren). Die Raffination wird gegebenenfalls, und zwar im besonderen bei Rückständen, auch schon vor der Entparaffinierung vorgenommen. Auch kann die Raffination mit Schwefelsäure nach der Destillation ersetzt werden durch eine Behandlung der Rohöle nur mit alkalischen Lösungen vor der Destillation der Schmierölfractionen (z. B. bei dem Verfahren der Sun Oil Co.)². Ferner kann an die Stelle der Destillation der Öle eine fraktionierte Extraktion mit Alkohol treten (Verfahren der Solar Refining Co.)³.

Ferner gelingt es, durch die Extraktion von Ölen mit Nitrobenzol⁴, Phenol⁵, einem Gemisch von SO₂ und Benzol⁶ oder ähnlichen Lösungsmitteln, aus den Schmierölen Naphthenkohlenwasserstoffe zu entfernen, so daß der Rückstand mit Paraffinkohlenwasserstoffen angereichert ist (Verfahren der Atlantic Refining Co.).

Die entparaffinierten Öle verhalten sich bezüglich ihrer Viscositätseigenschaften (Reibungskoeffizienten), Verkokungsrückstände, Verdampfbarekeit (einschließlich Flamm- und Brennpunkt) und Beständigkeit gegen Oxydation ungünstiger als die noch paraffinhaltigen Öle, die Entparaffinierung war aber bei Schmierölen bisher zur Erniedrigung des Stockpunktes nötig. In neuester Zeit ist es indessen gelungen, durch Zusatz von 0,25–1,5 % eines die Krystallisation des Paraffins verhindernden, „Paraflo“ genannten Produkts den Stockpunkt paraffinhaltiger Schmieröle in einem Maße herabzusetzen, wie dies durch die sonst übliche Entparaffinierung nicht erreicht werden kann.

Paraflo⁷ wird durch Chlorieren von Paraffin oder paraffinhaltigen Ölen und Kondensation des Chlorierungsprodukts (90 Teile) mit 10 Teilen Naphthalin bei Gegenwart von 10 Teilen AlCl₃ (Friedel-Crafts) dargestellt; es hat $d_{15,6} = 902$ g/l, Stockpunkt – 9°, Fp. 277°, nur minimalen Chlorgehalt und gibt 1,44 %

¹ Neuere Verfahren zum Entparaffinieren von Ölen s. C. Walther: Erdöl u. Teer 7, 446 (1931). Neuerdings wird nach dem de Laval-S-N-Tri-Verfahren statt Benzin das nicht brennbare Trichloräthyl, das einheitlich bei 88° siedet und nur in Mengen von 50–100 Vol.-% des Öles benötigt wird (Benzin 200 bis 400 Vol.-%), verwendet. Da Tri spezifisch schwerer als Paraffin ist, wird bei diesem Verfahren — im Gegensatz zum Sharples-Verfahren — die Öllösung durch die Zentrifuge abgeschleudert, was technisch vorteilhafter ist. Über weitere Vorzüge des Tri-Verfahrens s. Backlund: Petroleum 29, Nr. 19, 1 (1933).

² E.P. 305 846 (1929) u. a.; P.M.E. Schmitz: Erdöl u. Teer 8, 27, 44 (1932).

³ Amer. P. 1 680 352, 1 680 353 (1928) u. a.

⁴ Amer. P. 1 788 569 (1927); vgl. auch H. M. Smith u. a., Bureau of Mines, Techn. Paper 477, 1, 33 (1930).

⁵ Standard Oil Development Co.: F. P. 712 580 (1930).

⁶ W. Kain: Refiner natur. Gasoline Manufacturer 11, 553 (1932).

⁷ Amer. P. 1 815 022 vom 3. 5. 1930, G. H. B. Davis u. Standard Development Co.; s. auch Davis u. A. J. Blackwood: Refiner natur. Gasoline Manufacturer 10, Nr. 11, 81, 105 (1931); Nat. Petrol. News 23, Nr. 46, 41 (1931); Erdöl u. Teer 7, 563 (1931); 8, 142 (1932); Davis: Nat. Petrol. News 24, Nr. 52, 32 (1932).

Koks (Conradson); Viscosität bei 37,8° C (100° F) 2700 Saybolt-sec (74 *E*), bei 98,9° C (210° F) 184 Saybolt-sec (4,57 *E*). Ein Zusatz von 1% Paraflow zu einem pennsylvanischen Destillat vom Stockpunkt $> -1^{\circ}$ drückte dessen Stockpunkt auf $< -20^{\circ}$ herab, ohne Dichte, Viscosität und Conradson-Test des Öles merklich zu verändern. Höhererschmelzende Paraffine werden allerdings zweckmäßig vor Zusatz des Paraflow durch Ausfrieren entfernt, so daß der Stockpunkt von vornherein nicht über $+10^{\circ}$ liegt.

Ebenfalls in neuerer Zeit gewinnt die raffinierende Hydrierung an Bedeutung, d. h. die Behandlung der Öle bei höheren Temperaturen und unter hohem Druck mit Wasserstoff in Gegenwart von schwefelunempfindlichen (molybdänhaltigen) Katalysatoren, wobei man die Bildung wesentlicher Mengen niedrigsiedender Anteile vermeidet. Bei dieser Behandlung erzielt man neben der Raffination eine Veränderung der Struktur der Schmieröle, so daß auch aus Rohölen, die sonst nicht auf gute Schmieröle verarbeitet werden können, wertvolle Schmieröle mit hohem Viscositätsindex gewonnen werden konnten¹.

Die rohen, noch flüssigen Destillationsrückstände (in Amerika „dark lubricating oils“ genannt) werden nur für untergeordnete Schmierzwecke, als Vulkanöle und Achsenöle für Eisenbahnwagen usw. benutzt, nachdem sie nach Bedarf mit dünnen Destillaten, sog. Stellölen, auf die jeweils verlangten Eigenschaften (Viscosität, Flammpunkt usw.) gebracht worden sind.

In Amerika unterscheidet man folgende Schmieröldestillate:

Pale Oils (helle Öle), d. h. Öle, welche so weit ausraffiniert sind, daß sie nur noch eine geringe Färbung aufweisen. Die Viscositäten betragen 70–3000 Saybolt-sec bei 100° F, entsprechend etwa 1,8–31,0 *E* bei 50° C.

Neutral Oils, d. h. Öle, welche nur „filtriert“ worden sind und daher eine besonders geringe Emulgierbarkeit aufweisen.

Red Oils, d. h. raffinierte Öle von mittlerer bis hoher Viscosität, welche die Hauptmenge der Schmieröle darstellen.

Hochviscose Rückstände der Wasserdampfdestillation von möglichst nicht asphalthaltigen Rohölen werden in rohem Zustande in Amerika „dark Cylinder oils“, in filtriertem Zustande „filtered Cylinder oils“, in raffiniertem und entparafliniertem „Brightstock oils“ genannt.

Durch Mischen der einzelnen Destillatfraktionen und Rückstände miteinander können Öle mit verschiedenen Eigenschaften erhalten werden. So erhält man durch Mischen von Brightstocks mit Schmierölraffinaten sehr geschätzte Auto- und Motorenöle.

Besonders wertvolle Schmieröle (mit einem Viscositätsindex von z. B. 130 und hervorragender Beständigkeit gegen Oxydation und Kohlebildung) erhält man synthetisch durch Kondensation der durch Crackung von Paraffin oder paraffinreichen Ölen gewonnenen ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Aluminiumchlorid (Verfahren der Standard Oil Co. of Indiana)². Auch auf anderen Wegen wurde vielfach versucht, olefinische Öle zu schmierölartigen Produkten zu polymerisieren, z. B. mit Schwefelsäure, Salzsäure und Borfluorid³. Die ersten künstlich hergestellten, physikalisch schmieröl-

¹ R. T. Haslam u. R. P. Russell: Oil Gas Journ. **29**, Nr. 20, 218; Nr. 28, 32 (1930); F. A. Howard: ebenda **29**, Nr. 42, 135 (1930); C. Walther: Erdöl u. Teer **7**, 352 (1931).

² F. W. Sullivan jun., V. Vorhees, A. W. Neeley u. R. V. Shankland: Ind. engin. Chem. **23**, 604 (1931); A. L. Foster: Nat. Petrol. News **23**, Nr. 14, 25, 34 (1931).

³ Vgl. das zusammenfassende Patentreferat von vdW: Erdöl u. Teer **8**, 78 (1932).

ähnlichen Körper wurden von G. Kraemer und A. Spilker¹ durch Kondensation von Xylol mit Allylalkohol erhalten.

Die nur in kleinen Mengen aus Ölschiefer-, Braun- und Steinkohlenteer hergestellten Schmieröle sind fast immer von geringerer Qualität, insbesondere in bezug auf die Viscositätskurve und Alterungsneigung.

II. Zusammensetzung der Schmieröle.

Die chemische Zusammensetzung der Schmieröle ist noch wenig erforscht. Sie ist abhängig von der Natur der verarbeiteten Rohöle (Paraffin-, Naphthen- oder Asphaltbasisöle; s. S. 137 f.).

Die flüssigen Kohlenwasserstoffe der Paraffinbasisöle bestehen nach neueren Untersuchungen im wesentlichen nicht aus Paraffin- oder Iso-paraffinkohlenwasserstoffen², sondern aus Paraffinketten, welche durch Naphthenringe miteinander verbunden sind³. Die Kohlenwasserstoffe der Naphthen- und Asphaltbasisöle sind reicher an Naphthen- und aromatischen bzw. hydroaromatischen Ringen, stellen also „sperrigere“ Gebilde dar.

Einen Anhalt für die Struktur erhält man durch den Vergleich einiger charakteristischer Eigenschaften der Öle, z. B. aus den Beziehungen zwischen dem Mol.-Gew. und dem Brechungsindex⁴, aus der Temperaturabhängigkeit der Viscosität der Öle (s. S. 11–12), aus den Beziehungen zwischen Viscosität und spez. Gew.⁵ oder den Beziehungen zwischen spez. Gew. und Siedegrenzen⁶. Da die Paraffinkohlenwasserstoffe bei gegebenem Mol.-Gew. das kleinste spez. Gew. und somit das größte Molvolumen haben, so läßt sich nach Davis und Mc Allister (l. c.) die Menge der Paraffinkohlenwasserstoffe in einem Gemisch mit cyclischen Verbindungen aus dem mittleren Mol.-Gew. und Molvolumen des Gemisches annähernd berechnen.

III. Allgemeine Anforderungen.

Die Schmiermittel haben die Aufgabe, gegeneinander bewegte Metallflächen möglichst so weit voneinander zu trennen, daß an die Stelle der hohen trockenen Reibung von Metall auf Metall die geringere innere Reibung der Schmiermittel (sog. flüssige Reibung) tritt. Hierdurch wird die Abnutzung der Maschine herabgesetzt und gleichzeitig Kraft gespart.

In dem Gebiet der flüssigen Reibung (oder Vollschnierung) muß einerseits die innere Reibung (Viscosität) des Schmiermittels genügend groß sein, damit es nicht durch den Lagerdruck aus den Schmierstellen herausgepreßt wird, andererseits muß die Viscosität unter den Betriebsbedingungen (Temperatur, Druck, Gleitgeschwindigkeit) möglichst gering sein, um unnötigen Kraftverbrauch zu vermeiden. Es muß daher für jeden einzelnen Verwendungszweck die optimale Viscosität ermittelt werden. Aus dem

¹ G. Kraemer u. A. Spilker: Ber. **24**, 2785 (1891).

² S. Kyropoulos: Ztschr. physikal. Chem. A **144**, 22 (1929); **154**, 358 (1931).

³ Davis u. Mc Allister: Ind. engin. Chem. **22**, 1326 (1930); Vlugter, Waterman u. van Westen: Journ. Inst. Petrol. Technol. **18**, 735 (1932).

⁴ S. Kyropoulos: l. c.

⁵ Hill u. Coats: Ind. engin. Chem. **20**, 641 (1928); s. auch Houghton u. Robb: Ind. engin. Chem. Anal. Ed. **3**, 144 (1931).

⁶ Nelson: Petrol. Engr. **2**, Nr. 7, 163 (1931).

gleichen Grunde ist ein Öl von flacher Temperatur-Viscositätskurve zu bevorzugen, wenn die Betriebstemperatur größeren Schwankungen unterworfen ist.

Bei halbflüssiger Reibung (unvollständiger oder Grenzschmierung) ist nicht mehr die Viscosität ausschlaggebend, sondern die Schmierfähigkeit des Öles, auch „Schlupfrigkeit“ (oiliness, onctuosité) genannt. Halbflüssige Reibung tritt dann ein, wenn gegeneinander bewegte Metallflächen nur so weit voneinander getrennt sind, daß noch eine Berührung der Oberflächenvorsprünge auf den Metallflächen stattfindet oder die Schicht des Schmiermittels nur wenige Moleküle dick ist, also bei einem Zustand, der beim Anlaufen jeder Maschine vor dem Eintreten der flüssigen Reibung durchlaufen wird, und der bei Uhren und anderen Maschinen, bei denen es wegen der kleinen Gleitgeschwindigkeit nicht zum Eintritt der flüssigen Reibung kommen kann, den Dauerzustand bildet. An Stelle der Ausdrücke „Grenzschmierung“ und „Teilschmierung“ empfiehlt Walger¹ den Ausdruck Mischreibung, da „Teilschmierung“ mehr die zugeführte Schmiermittelmenge als den Reibungszustand der Maschine kennzeichne.

Die Verlagerung der Welle im Lager bei ruhender Maschine bzw. beim Anfahren bestimmte V. Vieweg² durch Beobachtung der Veränderung des Bildes eines auf dem Kopf einer Welle angebrachten und mit dieser rotierenden Rasters sowie durch fortlaufende photographische Registrierung des senkrecht zur Wellenachse aufgenommenen Bildes der Wellenumrisse, dessen Verschiebung durch Erzeugung von Beugungsinterferenzstreifen besonders scharf zu erkennen ist. Die Verlagerung der Welle wurde außerdem durch Schering und R. Vieweg³ bestimmt, welche das aus Lager, Schmierfilm und Welle gebildete System als Kondensator in eine Wechselstrombrücke einschalteten und die durch Änderung der Schmierschichtdicke bewirkte Kapazitätsänderung dieses Kondensators maßen (vgl. S. 98). Durch Anwendung des piezoelektrischen Dehnungsmessers konnten Kluge und Linckh⁴ die Verlagerung einer Welle im Anlaufzustand messen.

Aus Messungen der Schmierschichtdicke in Gleitlagern mittels Interferenz schließt R. Wolff⁵, daß die Viscosität in keiner Beziehung zur Schmierschichtbildung, d. h. zur Schmierfähigkeit, steht, daß diese vielmehr mit der Haftung (Adhäsion) in Zusammenhang steht. Die Schmierfähigkeit läßt sich mangels einer exakten Definition nicht scharf bestimmen, sondern nur durch vergleichende Messung der Reibungszahl im Gebiet der halbflüssigen Reibung annähernd beurteilen.

Der Unterschied in der Schmierfähigkeit reiner Mineralöle und fetter Öle, der auch in den Gefühlsbegriff „Schlupfrigkeit“ hineinspielt, wird darauf zurückgeführt, daß die pflanzlichen und tierischen Öle als Fettsäureglycerinester polar gebaut sind, so daß die einzelnen Moleküle sich bei Berührung mit Metalloberflächen senkrecht zu diesen richten, wobei die aktiven Zentren, die CO-Gruppen, dem Metall zugewendet sind⁶. Auf dieser, ein oder mehrere Moleküle dicken Schicht, die man mit Hilfe von

¹ O. Walger: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **76**, 205 (1932).

² V. Vieweg: Ver. dtsch. Maschinenbauanst. 1919, Druckschr. Nr. 16, S. 182; Arch. Elektrotechn. **8**, 364 (1919); Petroleum **18**, 1405 (1922); Wiss. Abh. physik.-techn. Reichsanst. **6**, 233 (1923); s. auch 6. Aufl. dieses Buches, S. 194—203.

³ Schering u. R. Vieweg: Über die Beurteilung der Lagerschmierung nach elektrischen Messungen. Petroleum **22**, 9 (1926).

⁴ I. Kluge u. H. E. Linckh: Forschg. Ingenieurwes. **2**, 153 (1931).

⁵ R. Wolff: VDI-Forschungsarbeiten, Heft 308. Berlin: VDI-Verlag 1928.

⁶ Langmuir: Journ. Amer. chem. Soc. **39**, 1848 (1917); Proc. Nat. Acad. Sci. USA. **3**, 251 (1917); W. B. Hardy u. J. K. Hardy: Philos. Magazine [6] **38**, 32 (1919); W. B. Hardy: ebenda [6] **46**, 201 (1920); W. B. Hardy u. J. Doubleday: Proc. Roy. Soc., London Ser. A. **100**, 550; **101**, 487 (1922); **104**, 25 (1923); Woog: Contribution à l'étude du graissage. Paris 1926.

Röntgenbildern feststellen konnte¹, können dann die anderen Moleküle des Öles wie die einzelnen Karten eines Kartenspieles aufeinandergleiten (s. Abb. 144). Auch Fettsäuren allein und in geringerem Maße auch andere polar gebaute Kohlenwasserstoffverbindungen, sowie solche, die sog. „aktive Gruppen“ (NO_2 , CN , COOH , NH_2) besitzen, d. h. Gruppen, die eine gewisse chemische Verwandtschaft zum Metall zeigen, weisen den geschilderten Orientierungseffekt auf. Der kristalline Charakter der Adsorptionsschicht konnte von Bühl und Rupp² durch Elektronenbeugung nachgewiesen werden.

Reine Kohlenwasserstoffe dagegen, also reine Mineralschmieröle, verhalten sich Metallen gegenüber indifferent und können sich an Metalloberflächen nicht oder fast nicht orientieren. Erst dann, wenn sich in ihnen durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs während des Betriebes Oxydationsprodukte, insbesondere Säuren, oder labile Additionsprodukte mit Sauerstoff gebildet haben, kommt ihnen eine gewisse Schlüpfrigkeit zu. So nahm bei Zutritt von Luft zu einem in einem Lager benutzten Öl die Reibungszahl ab, bei Ausschluß von Luft durch Anwendung einer Wasserstoffatmosphäre nahm dagegen der Wert der Reibungszahl wesentlich zu³ (beides bei praktisch unveränderter Viscosität).

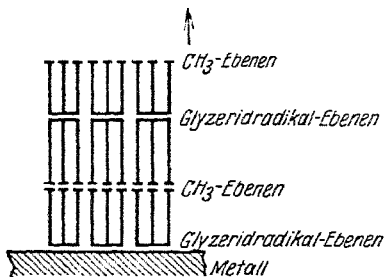


Abb. 144. Aufbau der Schmierschicht bei Verwendung von fettem Öl (nach Trillat).

Man kann Mineralöle aber durch Zusatz von fetten Ölen oder von Fettsäuren (sog. Germ-Prozeß)⁴ von vornherein schlüpfrig machen. Da im allgemeinen die an den Metalloberflächen orientierte und festgehaltene (adsorbierte) Schicht dünn ist im Vergleich zu dem Schmier-spalt, also der benutzten Schmierschicht, genügt schon ein geringer Zusatz von Fettsäure, um unter Umständen erhebliche Wirkungen auszuüben. Beispielsweise wurde in einem Falle durch den Zusatz von 1% Fettsäure der Reibungskoeffizient um 17% herabgesetzt⁵.

Obleich sicher ein Zusammenhang zwischen der Schmierfähigkeit und der Oberflächenspannung, der Benetzungsfähigkeit, vielleicht auch der Dielektrizitätskonstante von Ölen usw. besteht, gibt es doch bisher kein einwandfreies physikalisches Maß für die Schmierfähigkeit. Am aussichtsreichsten erscheint noch die Messung der Benetzungswärme, d. h. der Wärme, die frei wird, wenn man eine bestimmte Metalloberfläche mit dem Öl in Berührung bringt⁶. Beachtenswert wäre dabei, daß auch die chemische Zusammensetzung der Metalloberfläche (des Lagermetalls), z. B. der Gehalt an Kupfer, Zink, Blei usw., von Einfluß auf die Schmierfähigkeit des Öles ist. Nach Ansicht von V. Vieweg⁷ ist aber nicht sichergestellt, wieweit

¹ J. J. Trillat: Metallwirtschaft 7, 101 (1928).

² A. Bühl u. E. Rupp: Ztschr. Physik 67, 572 (1931).

³ Gibson: Ind. engin. Chem. 18, 467 (1926).

⁴ Wells u. Southcombe: Journ. Soc. chem. Ind. 39, T 51 (1920).

⁵ Dunstan u. Clarke: Chem. and Ind. 45, 234, 690 (1926).

⁶ Siehe S. 324. ⁷ V. Vieweg: Privatmitt.

die Adsorptionsfähigkeit eines Metalles gegenüber einem Öl tatsächlich durch die Benetzungswärme gemessen wird.

Eine andere Möglichkeit, die Schmierfähigkeit der Öle zu messen, scheint sich aus den Arbeiten von V. Vieweg¹ zu ergeben. Es zeigte sich nämlich, daß beim Durchgang eines Wechselstromes durch die an den Metalloberflächen der Lager orientierten Ölschichten während des Laufs der Maschine ein Teil des Wechselstromes gleichgerichtet wird. Der elektrische Orientierungseffekt könnte vielleicht als Maß für die Schmierfähigkeit geeignet sein. Wichtig ist, daß dadurch der Einfluß des Lagermetalls auf die Schmierfähigkeit miterfaßt wird.

Der Zusatz von Graphit zum Öl bewirkt im Gebiet der halbflüssigen Reibung eine Herabsetzung des Reibungskoeffizienten², da der Graphit sich in die auch bei hochglanzpolierten Metalloberflächen stets vorhandenen kleinen Unebenheiten oder Rauheiten einlagert und dadurch eine glatte Oberfläche schafft, auf der das Öl gleiten kann; die so entstandene Graphitoberfläche wird viel besser von dem Öl benetzt als die Metalloberfläche, sie verleiht also dem Öl eine größere Schmierfähigkeit. Durch den Zusatz geringer Mengen kolloidalen Graphits können auch Öle mit sehr geringer Schmierfähigkeit, d. h. für sich im Gebiete der halbflüssigen Reibung schlecht schmierende Öle, auf die Leistung gut schmierender Öle gebracht werden³.

Die Viscosität des Schmieröles soll sich im Betrieb möglichst wenig ändern. Eine Verdickung durch chemische Einflüsse, insbesondere Oxydation durch den Sauerstoff der Luft, tritt vor allem dann auf, wenn das Öl ungenügend raffiniert ist, also noch zu viel ungesättigte sowie schwefelhaltige, harz- und asphaltartige Bestandteile enthält, oder wenn das Öl zu weitgehend ausraffiniert worden ist. Eine Verdickung kann ferner durch teilweise Verdampfung eintreten, also dann, wenn die Öle einen zu niedrigen Flammpunkt bzw. zu hohe Verdampfbarkeit aufweisen (s. S. 327).

Bei allen Maschinen, bei denen ein Ölumlauf stattfindet (Turbinen, Auto-, Dieselmotoren), ist beim Auftreten hoher Betriebstemperaturen die Temperatur des Öles durch entsprechende Kühlung herabzusetzen, da andernfalls eine zu geringe Viscosität des Öles die Erhaltung des Schmierfilms gefährdet. Diese länger im Umlauf bleibenden Öle müssen gegen Alterungseinflüsse besonders unempfindlich sein (s. S. 362 u. 373).

Sofern andererseits im Betriebe oder in den Ruhepausen das Öl tiefen Temperaturen ausgesetzt wird, z. B. bei Kältemaschinen, Eisenbahnwagenachsen, Autos usw., ist dementsprechend ein Schmieröl von tiefem Stockpunkt zu wählen, das in der Kälte in den Dochten der Schmierkissen noch genügend flüssig ist bzw. sich bei Druckschmierung durch den Druck der Pumpe noch fortbewegen läßt.

Stoffe, welche die Maschinenteile mechanisch oder chemisch angreifen, wie feste Fremdstoffe, Wasser, erhebliche Mengen Säuren und Hartasphalt, dürfen in den Schmierölen nicht enthalten sein.

Über die im einzelnen an Schmieröle für die verschiedenen Verwendungszwecke zu stellenden Anforderungen s. Tab. 75—84, S. 343 f.

Für alle Schmierzwecke werden jetzt fast nur noch reine Mineralöle verwendet, denen vereinzelt fette Öle oder auch geringe Mengen Fettsäure zugesetzt werden. So werden für Flugzeugmotoren, die früher ausschließlich mit Ricinusöl geschmiert wurden, hochwertige Mineralöle oder Mischungen

¹ V. Vieweg u. Kluge: Arch. Eisenhüttenwesen 2, 805 (1929). V. Vieweg: Techn. Mech. u. Thermodynamik (Monatl. Beihefte zur VDI-Ztschr.) 1, 101 (1930).

² Karplus: Petroleum 25, 375 (1929). ³ Siehe S. 392f.

von Mineralölen mit sog. „löslichem“ Ricinusöl (s. S. 939) benutzt. Bei Marineölen, d. h. den Ölen für die Schmierung der Schiffsschrauben-Wellen, ist eine gewisse Emulgierbarkeit mit Seewasser und daher ein Zusatz von geblasenen fetten Ölen erforderlich (s. S. 926). Reine fette Öle werden nur noch für Sonderzwecke, insbesondere zur Schmierung von Feinmechanismen (Uhren, Elektrizitätszähler, Torpedos) benutzt, doch werden auch in diesen Fällen häufig Mischungen (z. B. je 50 % Klauenöl und Paraffinum liquidum) verwendet.

Bei schwer zugänglichen Lagern oder solchen, bei denen wegen großer Belastung die Gefahr des Eintretens der halbflossigen Reibung besteht, verwendet man zweckmäßig konsistente Fette oder sehr dickflüssige, elektrisch behandelte Öle (S. 372) bzw. bleibasische Öle (s. S. 381). Man hat auch Lagermetalle verwendet, welche Öle und Graphit aufsaugen können (z. B. graphitiertes Weißmetall, sog. Gittermetall der Braunschweiger Hüttenwerke, und das Steinfutterlager, System Beusch).

In einigen Fällen, z. B. in der Metallbearbeitung (s. S. 397), benutzt man an Stelle von Schmierölen wässrige Schmierölemulsionen, die gleichzeitig schmierend und kühlend wirken. Auch kann man in geeigneten Fällen Heißdampfzylinderöle durch Naßdampfzylinderöle ersetzen, welche mit Kalkwasser emulgiert sind (s. S. 376).

In manchen Fällen werden überhaupt keine Öle als Schmiermittel benutzt; statt dessen schmiert man z. B. Sauerstoffkompressionszylinder mit wässrigem Glycerin, da Mineralöle in ihnen verbrennen und Explosionen veranlassen würden. (Aus demselben Grunde dürfen Reduzierventile für Sauerstoffbomben nicht mit Öl geschmiert werden!) Chlorkompressionsmaschinen werden mit konz. Schwefelsäure geschmiert, weil Chlor Mineralöle zerstört. Bei Schwefelsäure-Eismaschinen und -Dampfmaschinen, in denen die Expansionskraft des verdampfenden flüssigen Schwefeldioxyds zur Ausnützung des Abdampfes benutzt wird, übt das flüssige SO_2 selbst genügende Schmierwirkung aus. Bei Kohlensäure-Kompressionsmaschinen hat sich Glycerin, bei Luftverflüssigungsmaschinen tief erstarrendes Benzin oder ölfreie Schmierung mit Graphitstiften bewährt. Als ölfreie Schmiermittel dienen auch Lösungen von saurem Kaliumphosphat (d_{20} 1,7—1,84)¹ oder Aufschlammungen von Eisenoxyd², besonders für Pumpen zur Förderung von Alkalilaugen; für Lager, die hohen Temperaturen und hohen Drücken bei Gegenwart von Säuredämpfen ausgesetzt sind, wird mit Öl getränktes Kieselsäuregel als Schmiermittel verwendet³. In Textilfabriken, wo im Interesse einer leichten Auswaschbarkeit etwaiger Schmierflecken völlige Wasserlöslichkeit des Schmiermittels erwünscht ist, schmiert man die Maschinen zum Teil mit Zuckerlösungen.

Außer den für die Beurteilung der Schmieröle wichtigen Daten (Viscosität, Flammpunkt, bzw. Verdampfbarkeit, Stockpunkt, Alterungsneigung, Verkokungsrückstand, usw.) werden im allgemeinen noch Daten bestimmt, die, wie spez. Gew., Farbe, Fluorescenz, nur als Hinweis auf die Provenienz und als Identitätsnachweis von Bedeutung sind, während andere, wie Säure- und Verseifungszahl, Aschengehalt, Durchsichtigkeit usw. einen Rückschluß auf den Reinigungsgrad der Öle zulassen.

Soweit verschiedene Öle nach vorstehenden Analysendaten gleichartig erscheinen, darf man erwarten, daß sie sich unter gleichen Betriebsbedingungen ähnlich verhalten werden; ein Rückschluß auf die eigentliche Schmierfähigkeit, d. h. die im Betriebe erzielbare Reibungsverminderung und die

¹ I. G. Farbenind. A.-G.: D.R.P. 414749 (1925); E. W. Steinitz: Chem.-Ztg. 54, 839 (1930).

² I. G. Farbenind. A.-G.: D.R.P. 445116 (1927).

³ I. G. Farbenind. A.-G.: D.R.P. 451055 (1928).

Sicherheit für die Erhaltung des Schmierfilms, sowie die Ausgiebigkeit des Schmieröles, ist indessen nicht möglich. Hierfür sind immer noch Betriebsversuche ausschlaggebend.

IV. Physikalische Prüfungen.

1. Aussehen, Vorprüfungen.

Die Farbe variiert bei Destillaten, abgesehen von gelegentlichen künstlichen Färbungen der Öle (s. S. 121), je nach dem Reinigungsgrad von wasserhell (Paraffinum liquidum) über gelb, rötlichgelb usw. bis rotbraun im durchfallenden Licht. Sie ist allgemein um so dunkler, je schwerer die betreffende Ölfraction ist. Durch besonders helle Farbe zeichnen sich die Quecksilberdampfdestillate aus (S. 311, Fußn. 3). Früher wurden Mineralöle gelegentlich mit Nitronaphthalin, Anilinfarben oder durch Ultraviolettbestrahlung entschleimt, d. h. ihrer Fluorescenz beraubt, um sie äußerlich den nicht fluoreszierenden fetten Ölen ähnlicher zu machen. Bei Schmierölen geschieht dies jetzt nicht mehr. Die nicht entschleimten hellen Öle fluorescieren sämtlich im Tages- oder Bogenlampenlicht (nicht bei Glühlampenbeleuchtung), amerikanische, sowie russische Emba-Öle meistens mit stark grasgrünem, russische Baku- und Grosny-Öle, sowie manche kalifornische Öle gewöhnlich mit bläulichem Schimmer, der besonders gut an einem Tropfen auf schwarzem Glanzpapier oder im filtrierten ultravioletten Licht der Analysenquarzlampe zu beobachten ist; fette Öle erscheinen bei dieser Probe grünlich-schwarz bis tiefschwarz. Im Gebrauch gealterte Mineralöle zeigen mit zunehmender Alterung Zurückgehen der Fluorescenz und erscheinen im ultravioletten Licht mehr fahl und tot, ebenso wie fette Öle. Die Fluorescenz der Öle läßt sich zahlenmäßig angeben als der Betrag an Licht, das durch farbige Glasscheiben hindurchgeht und dann vom Öl reflektiert wird¹.

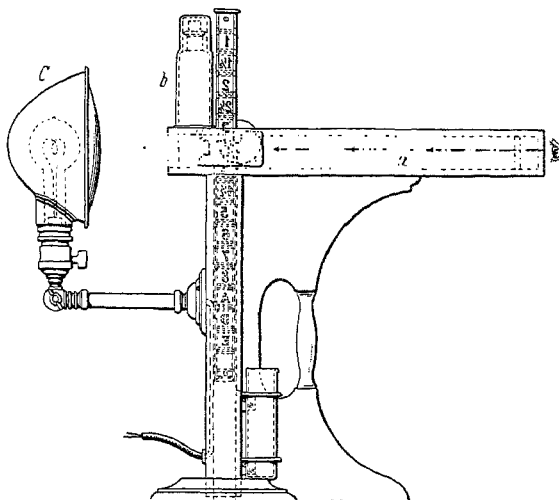


Abb. 145. Union-Colorimeter.

Nicht filtrierte oder nicht raffinierte Rückstandsöle sind undurchsichtig und im auffallenden Lichte braun- bis grünschwarz, Raffinate sind immer durchsichtig, nicht raffinierte Destillate dagegen oft kaum durchscheinend.

¹ Henderson u. Cowles: Ind. engin. Chem. 19, 74 (1927).

Zusätze von fetten Ölen in compoundierten Schmierölen, evtl. vorhandenes Teeröl, Harzöl u. dgl. leicht erkennen, ebenso die allerdings nur selten zugesetzten Parfümierungsmittel. Bei gebrauchten Schmierölen deutet ein scharfer, saurer Geruch auf mehr oder weniger weit fortgeschrittene Alterung.

Konsistenzunterschiede bezeichnet man nach dem Augenschein folgendermaßen:

dünflüssig oder petroleumartig,
wenig zähflüssig oder spindelölartig,
mäßig zähflüssig, entsprechend leichten Maschinenölen,
zähflüssig, entsprechend schweren Maschinenölen,
dickflüssig, entsprechend flüssigen Zylinderölen,
salbenartig (dünn- oder dicksalbenartig),
schmalzartig,
butterartig,
talgartig.

Dampfzylinderöle, bei denen Bewegungen und Temperaturschwankungen vor der Konsistenzprüfung recht wechselnde Ergebnisse veranlassen, werden im 15 mm weiten Reagensglas 3 cm hoch aufgefüllt, 10 min im kochenden Wasserbad erwärmt und dann noch 1 h unter Vermeidung von Bewegung im Wasserbad von 20° belassen. Die Konsistenz wird durch Neigen des Probeglasses geprüft. Für zolltechnische Zwecke (Feststellung der Tara) ist ein 40 mm weites, 60 mm hohes kalibriertes Standglas 3 cm hoch mit Öl zu füllen. Ist die Oberfläche des 1 h lang auf + 15° gehaltenen Öls nach 2 min langem Umkehren des Glases unverändert, so ist das Öl als salbenartig, sonst als flüssig zu bezeichnen.

Trübungen durch feste Teilchen. Fließt das Öl in dünner Schicht an der Wandung eines Glasgefäßes ab, so sind häufig kleine Teilchen bemerkbar, die in der Wärme schmelzen und bei dunklen Ölen von Asphalt, Paraffin oder Erdwachs, d. h. natürlichen Bestandteilen des Öles, bei hellen Ölen nur von Paraffin herrühren können. Die Trübungen unterscheiden sich von anderen dadurch, daß sie beim Anwärmen des Öles auf 40–50° verschwinden, nach dem Erkalten aber allmählich wiederkehren.

Über Trübungen durch Wasser oder feste Fremdstoffe s. S. 116 u. 119.

Nach den Richtlinien gelten als feste Fremdstoffe nicht nur alle im Öl unlöslichen Fremdkörper, sondern auch etwa künstlich zugesetzte öllösliche Farbstoffe.

Fettfleckprobe. Die Öl- oder Fettfleckprobe¹ gilt als einfaches, bequemes Mittel, Öle und Fette auf Reinheit zu prüfen; sie beruht auf den capillaren Eigenschaften der Öle beim Ausbreiten auf Filtrierpapier.

Man bringt auf gehärtetes, nicht zu starkes Filterpapier mit einem ausgezogenen Glasstäbchen einen Tropfen des Öles. Bei hellen leichtflüssigen Ölen deutet ein schwärzlicher Fleck in der Mitte des Ölfleckens in Größe des ursprünglichen Tropfens auf grobe Verunreinigung; reine Öle sollen einen gleichmäßig im Licht durchscheinenden Fleck gleichmäßiger Farbe ergeben. Ein oder mehrere glänzende schwarze Punkte im Flecken zeigen Hartasphalt oder Pech an; entstehen größere dunkle Flecken, die außen von einem hellen Kranz umgeben sind, gegen den sie sich durch mehr oder minder scharfe Grenzen abheben, so kann man auf Gehalt an Weichasphalt oder Harzen schließen.

Bei dickflüssigen Zylinderölen legt man das Filterblättchen zweckmäßig auf eine Heizung oder in einen mäßig geheizten Trockenschrank. Bei Zylinderölen zeigt ein glänzend schwarzer Fleck Hartasphaltgehalt an, während der Weichasphalt sich meistens dunkelgelb bis braun und fettig im Kreise um den Hartasphalt herum absetzt.

¹ Ph. Keßler: Schmiermittelnöte und ihre Abhilfe, S. 19. Düsseldorf, Stahleisen m. b. H. 1920.

Diese Prüfung hat aber nur den Charakter einer Vorprobe, aus der weitergehende Schlüsse auf die Qualität des Öles nur in Verbindung mit den weiterhin beschriebenen eingehenden physikalischen und chemischen Untersuchungen gezogen werden können.

Ausführung der Fettleckprobe bei konsistenten Fetten s. S. 381.

2. Spezifisches Gewicht.

Bestimmung und Bedeutung s. S. 1.

Die Korrektur von d für 1° Temperaturdifferenz beträgt bei flüssigen Mineralschmierölen in der Regel 0,00063—0,00072, im Mittel 0,00068, und fällt gemäß Tabelle 73 mit steigender Dichte. Für sehr schwerflüssige oder

vaselinartige Zylinderöle, in denen feste, beim Erwärmen unter starker Ausdehnung schmelzende Paraffinteilchen enthalten sind, beträgt die Korrektur etwa 0,00075¹.

Tabelle 73. Temperaturkorrekturen für 1° Temperaturdifferenz bei russischen Erdölfraktionen nach Mendeleeff.

d	Korrektion	d	Korrektion
0,860—0,865	0,000700	0,890—0,895	0,000650
0,865—0,870	0,000692	0,895—0,900	0,000640
0,870—0,875	0,000685	0,900—0,905	0,000630
0,875—0,880	0,000677	0,905—0,910	0,000620
0,880—0,885	0,000670	0,910—0,920	0,000600
0,885—0,890	0,000660		

3. Zähigkeit.

Definition und Bestimmung s. S. 8f.,

Beziehungen zwischen Zähigkeit und chemischer Konstitution s. S. 12².

Die Bedeutung der Zähigkeit und ihrer Temperaturabhängigkeit für die Schmierung s. S. 314. Die Tabellen 75f. zeigen die in der Technik an die Zähigkeit der verschiedenen Ölsorten gestellten Anforderungen. Der Vorzug einer flachen Viskositätskurve eines Schmieröles ist aus der in Deutschland noch meist üblichen Angabe der Viskosität bei nur einer Temperatur (für Maschinenöle gewöhnlich 50° , für Zylinderöle 100°) allein nicht zu ersehen. Vielmehr muß man dann noch andere charakteristische Daten (Herkunft, spez. Gew. usw.) heranziehen. Sind die Viskositätswerte für mindestens 2 Temperaturen bekannt, so läßt sich die Temperaturabhängigkeit der Viskosität mit Hilfe von Formeln oder Diagrammen durch eine Konstante ausdrücken (vgl. S. 9f.). Der Viskositätsindex (S. 11—12) soll in direkter Beziehung zum Stockpunkt des Öles und zum Ölverbrauch im Motor stehen³.

Auch mit dem Druck ändert sich die Viskosität eines Öles, und zwar nimmt sie, wie S. 12 erwähnt, mit steigendem Druck zu. Aus den Ergebnissen von Kießkalt⁴ zog C. Walther⁵ folgende Schlüsse: Bei allen

¹ Holde u. A. Ruhemann: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 13, Erg.-Heft 5, 23 (1895).

² Über die höhere Viskosität der Cyclopentanderivate gegenüber offenkettigen Verbindungen sowie über die viskositätssteigernde Wirkung von Molekülverzweigungen vgl. auch G. Chavanne u. H. van Risseghem: Bull. Soc. chim. Belgique 31, 87 (1922).

³ G. H. B. Davis, M. Lapeyroux u. E. W. Dean: Oil Gas Journ. 30, Nr. 46, 92 (1932).

⁴ Kießkalt: VDI-Forschungsarbeiten 1927, Nr. 291.

⁵ C. Walther: Erdöl u. Teer 4, 614 (1928).

Temperaturen besitzt das temperaturempfindlichere Öl, d. h. dasjenige mit der steileren Temperatur-Viscositätskurve, auch eine steilere Druck-Zähigkeitskurve. Da die Viscositätszunahme bei Drucksteigerung eine erhöhte Sicherung gegen das Herauspressen des Öles aus dem Lager bedeutet, so ist bei hohen Lagerdrücken das druckempfindlichere Öl trotz seines höheren Temperaturfaktors das geeignetere. Bei unbekannten oder stark schwankenden Lagertemperaturen ist aber ein möglichst wenig temperaturempfindliches Öl, ohne Rücksicht auf seine geringere Druckempfindlichkeit, vorzuziehen.

Nach Tausz und Staab¹ soll die Schmierfähigkeit eines Öles um so größer sein, je weniger seine Viscosität beim Verdünnen, z. B. mit 10 bzw. 20 Gew.-% Toluol, abnimmt. Diese Annahme wurde jedoch durch Roegiers² und Lederer³ widerlegt.

Die in den Schmieröl-Lieferbedingungen für die Bestimmung der Viscosität vorgeschriebenen Temperaturen liegen gewöhnlich so hoch über den Stockpunkten der Öle, daß diese homogen flüssig, also frei von ausgeschiedenen Paraffin- und Asphaltteilchen sind und keine besondere Struktur aufweisen. Unter diesen Bedingungen sind die Viscositäten ganz eindeutig bestimmt.

Bei tieferer Temperatur dagegen, unter Umständen bereits bei Zimmertemperatur, können, je nachdem, ob das Öl vorher erwärmt (z. B. auf 100°) oder auf 0° und darunter abgekühlt wurde, erhebliche Differenzen, z. B. 2—13% des Englergrades, auftreten⁴. Im letzteren Falle können nämlich durch Abkühlen ausgeschiedene feste Teilchen bei Zimmertemperatur nicht ganz in Lösung gehen und die Viscosität erhöhen, im ersten Fall dagegen können die durch Erwärmen gelösten Paraffin- bzw. Asphaltteilchen nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur unvollständig bzw. erst nach längerer Zeit wieder abgeschieden werden und übersättigte Lösungen geben, deren Viscosität durch allmähliche Ausscheidung fester Teilchen wächst.

Die Änderungen in der Struktur der Öle zeigen sich auch bei Viscositätsmessungen unter verschiedenen Drucken (z. B. 100 bzw. 600 mm Wasserdruck im Vogel-Ossag- oder Ostwald-Ubbelohde-Viscosimeter) und in der Temperaturkurve, da man dann bei verschiedenen Drucken nicht die gleichen Viscositätswerte erhält⁵ und auch die sonst für die Temperaturabhängigkeit der Viscosität geltenden Gesetze nicht erfüllt werden.

4. Oberflächenspannung, Grenzflächenerscheinungen.

Beim normalen Schmiervorgang kommt die Oberflächenspannung der Öle gegen Luft (Bestimmung s. S. 40) und die Lagermetalle sowie diejenige der letzteren gegen Luft in Betracht.

Diese Größen sollen nach Duffing und v. Dallwitz-Wegener⁶ für die sog. „Schmierergiebigkeit“ eines Öles von Bedeutung sein, d. h. dafür, daß zwei physikalisch und chemisch scheinbar sehr ähnliche Öle bei der

¹ Tausz u. Staab: *Petroleum* 26, 1117 (1930).

² Roegiers: *Angew. Chem.* 45, 320 (1932).

³ E. L. Lederer: *Petroleum* 28, Nr. 49, Mitt. Internat. Petrol.-Komm. 1 (1932).

⁴ Holde u. A. Ruhemann: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 13, Erg.-Heft 1, 50f. (1895); H. Vogel: *Erdöl u. Teer* 3, 534 (1927); W. Ostwald u. A. Föhre: *Kolloid-Ztschr.* 45, 166, 266 (1928); P. Barnard: *Ind. engin. Chem.* 20, 843 (1928).

⁵ L. Emanuelli u. E. da Fano: *Erdöl u. Teer* 5, 547 (1929).

⁶ R. v. Dallwitz-Wegener: *Neue Wege zur Schmiermitteluntersuchung.* München u. Berlin 1919; *Petroleum* 16, 250, 285 (1920); *Ztschr. techn. Physik* 5, 378 (1924).

Schmierung in sehr verschiedenem Maße verbraucht werden können. Da der Verbrauch an Schmieröl um so geringer ist, je größer die Adhäsionskräfte zwischen Öl und Metall sind, soll die „Schmierergiebigkeit“ um so größer sein, je kleiner der Randwinkel zwischen Öl und Metall und je größer die Oberflächenspannung des Metalls gegen Luft ist. Weil aber diese Konstanten wenigstens zum Teil nicht genügend exakt bestimmt werden können¹, hat sich letztere Betrachtungsweise in der Praxis nicht eingeführt.

Bachmann u. Brieger² maßen die Benetzungswärme von Öl an Metallpulver und fanden, daß gute Öle an 100 g eines Kupferpulvers 11—15 cal erzeugen, minderwertige dagegen 3—6 cal. Ein Zusatz von wenigen Prozenten Fettsäure steigert diesen Wert erheblich. Setzt man dem Öl Graphit zu, so verschwinden die Unterschiede zwischen den verschiedenen Ölen. Die Benetzungswärme Öl-Graphit ist 7—10mal größer als diejenige von Öl an Metall und ist bei allen Ölen fast gleich groß (s. auch S. 316). Bei der Einwirkung von 500 cem Öl auf 50 g Eisenpulver im Calorimeter bei 125° wurden folgende Benetzungswärmen (cal/g) gemessen³: Mineralöle 7,2—8,8, Ricinusöl 13,4, Erdnußöl 11,1, Teeröl 5,7.

In besonderen Fällen ist die Grenzflächenspannung der Öle gegen Wasser als emulsionshindernd oder -fördernd zu beachten. So können Emulsionen mit Wasser oder wässrigen Seifenlösungen schädlich wirken (s. Turbinenöle), andererseits auch gerade Emulsionswirkungen erwünscht sein (bei Schiffsmaschinenölen, Emulsionsölen für Dampfzylinder, Bohrölen usw.).

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Ölen und Wasser bzw. wässrigen Lösungen s. S. 43, die Prüfung auf Emulgierbarkeit s. S. 367.

5. Praktische Erprobungen von Schmierölen und Prüfung auf Ölprobiermaschinen.

a) Praktische Versuche.

Der Reibungswert der Öle wird in der Praxis oft auf einfachen Einrichtungen, bestehend aus Versuchszapfen mit Lager, durch Messung der Temperatur an einem in das Lager eingelassenen Thermometer, bei genaueren Prüfungen noch unter Messung der zur Umdrehung der Welle erforderlichen Arbeitsleistung (z. B. bei elektrodynamischem Antrieb Messung des Wattverbrauchs) ermittelt. Der Kraftverbrauch gibt den Maßstab für die Größe der Reibung im geschmierten Versuchslager, welches im wesentlichen den Transmissionslagern oder anderen zur Beurteilung in Frage kommenden Lagern der Betriebsstelle angepaßt ist⁴.

Jedoch sind die an einem Maschinensystem festgestellten Ergebnisse nicht ohne weiteres auf andere Maschinensysteme zu übertragen.

Die in längerer Betriebszeit erfolgte Beobachtung der Lagertemperaturen hat sich bei Vergleichung unerprobter, aber physikalisch und chemisch einwandfreier Öle mit bekannten gut brauchbaren Ölen vielfach praktisch bewährt.

Bei Dampfzylinderölen, welche den hohen Temperaturen des Zylinders ausgesetzt sind, wird der mechanische Wirkungsgrad der mit dem zu prüfenden Öl geschmierten Dampfmaschine festgestellt, indem man die effektive und indizierte elektrische Leistung der mit einer Gleichstrom-Dynamomaschine belasteten Dampfmaschine mißt⁵.

¹ Tausz u. Dreifuß: Petroleum **24**, 1183 (1928).

² Bachmann u. Brieger: Kolloid-Ztschr. **36**, Erg.-Bd., 142 (1925); **39**, 334 (1926).

³ W. Büche: Petroleum **27**, 590 (1931).

⁴ Siehe z. B. die praktische Prüfung auf einer Spindeldrehbank. Schlesinger u. Kurrein: Werkstattstechn. **1916**, Heft 1/3.

⁵ Hilliger: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. **65**, 248 (1921).

b) Versuche auf Ölprobiermaschinen.

Auf den sog. Ölprobiermaschinen für Lageröle sollen unmittelbar oder mittelbar die auf die Einheit des Druckes und der Geschwindigkeit reduzierten Reibungswiderstände, sog. Reibungskoeffizienten, ermittelt werden. Diese hängen vom Flächendruck, der Geschwindigkeit der rotierenden Welle, Temperatur und Dicke der Schmierschicht, von der chemischen Natur und der Oberflächenbeschaffenheit von Lager- und Zapfenmetall, sowie von der Differenz der Radien von Lagerschale und Zapfen ab.

Die nach der Theorie von Gümbel-Everling berechneten Reibungszahlen stimmen nach Versuchen von E. Schneider¹ über die Reibung in Gleit- und Rollenlagern mit den praktisch gefundenen Werten gut überein. Für die an der Grenze zwischen flüssiger und halbflüssiger Reibung noch zulässige Belastung von Lagern hat Schneider ein allgemeingültiges Diagramm entworfen. In Rollenlagern ist der Reibungskoeffizient in weit höherem Maße von Drehzahl und Zähigkeit abhängig, als man bisher annahm. Eine Darstellung der Reynolds-Sommerfeldschen hydrodynamischen Theorie der Lagerreibung gibt Hopf².

Die verschiedenen Ölprobiermaschinen weichen in wesentlichen, die Reibungszahlen erheblich beeinflussenden Prinzipien ihrer Konstruktion nicht nur voneinander, sondern auch von den mannigfaltig gestalteten Arbeitsmaschinen der Praxis so beträchtlich ab, daß entsprechend dem bereits oben Gesagten nur die auf derselben Prüfmaschine ermittelten Reibungskoeffizienten untereinander vergleichbar sind. Immerhin gestatten die Zahlen bei richtiger Interpretation der Ergebnisse und genügender Vertrautheit mit praktischen Vergleichen in vielen Fällen eine Auswertung für den praktischen Gebrauch der Öle.

Den Bedingungen der Schmierung von Dampf- und Explosionsmotorzylindern, Dampfturbinenanlagen usw. sind die bekannteren Ölprobiermaschinen noch nicht angepaßt.

Keine dieser Ölprobiermaschinen hat sich daher allgemein durchgesetzt. Am meisten verbreitet ist in Deutschland die Ölprobiermaschine von Martens³. Diese gestattet in den bei Transmissionen und sonstigen Achslagern am häufigsten vorkommenden Fällen der horizontal gelagerten Achse, die Öle unter wechselnden Geschwindigkeits-, Druck- und Temperaturverhältnissen zu prüfen. Auch die ältere Maschine von Duffing soll sich verhältnismäßig gut bewährt haben⁴. Den Hauptbestandteil einer späteren Konstruktion Duffing⁵ bildet dessen Reibungswaage; diese gestattet auch, das Verhalten der Öle im Gebiet der halbflüssigen Reibung zu prüfen, das sich einer rechnungsmäßigen Erfassung auf anderem Wege bisher entzogen hatte. Von neueren Konstruktionen seien noch diejenigen von Dickinson und Mc Kee, sowie die von Herschel verbesserte Ölprüfmaschine von Deeley⁶, die auf einem ähnlichen Prinzip beruhende verbesserte

¹ E. Schneider: *Petroleum* **26**, 221, 337 (1930).

² Hopf: Sommerfeld-Festschrift 1928.

³ Martens: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **8**, 1 (1890); s. auch ebenda Neue Folge **1926**, 21.

⁴ v. Dallwitz-Wegener: Neue Wege zur Schmiermitteluntersuchung, S. 45. München 1919.

⁵ Duffing: *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 605 (1922).

⁶ Deeley: *Trans. Amer. Soc. mech. Engr.* **53**, Nr. 11, 21 (1931).

Maschine von Southcombe¹, die Maschine von J. G. O'Neill² sowie der Apparat von D. Thoma³ erwähnt. V. Vieweg⁴ hebt jedoch als Nachteil dieser im Gebiet der Teilschmierung arbeitenden Maschinen hervor, daß zum Teil der Verschleiß des Lagers und der Welle mitgemessen wird. Weitere Angaben über neuere Ölprüfmaschinen s. bei C. Walther⁵.

6. Kältepunkt (Stockpunkt).

Bedeutung und Bestimmung s. S. 46 f.

Die Toleranz für den Stockpunkt beträgt nach den „Richtlinien“ + 50. Abweichungen sind nach unten in beliebiger Höhe zulässig. Ein mit Stockpunkt — 150 angebotenes Öl darf also äußerstens bei — 100 stocken, während es bei einem Stockpunkt — 90 zurückgewiesen werden darf. Wird eine Höchstgrenze für den Stockpunkt vorgeschrieben, so ist diese ohne Toleranz unter allen Umständen einzuhalten.

Außer der Bestimmung des Stockens, d. h. des eigentlichen Festwerdens der Öle, ermittelt man bei hellen Ölen noch die Temperatur, bei welcher die erste Trübung und die erste Krystallbildung im Öl auftritt (Trübungspunkt).

Prinzipiell verschieden von der Richtlinienmethode sind die mehr viscosimetrischen Bestimmungen des Fließvermögens in der Kälte, die nach dem Verfahren der deutschen Reichsbahn (Ausführung s. S. 51) oder genauer nach dem Verfahren von Vogel⁶ bzw. Baader⁷ auf dem Vogel-Ossag-Viscosimeter bei tiefen Temperaturen vorgenommen werden. Gegenüber der normalen Temperaturabhängigkeit der Viskosität ergeben die Bestimmungen bei tiefen Temperaturen Abweichungen⁸.

Um die Förderungsmöglichkeit von Öl in den Ölleitungen der Maschinen sicherzustellen, wurde vorgeschlagen, die niedrigste Temperatur zu ermitteln, bei der eine Pumpe oder ein auf andere Weise erzeugter bestimmter Druck das Öl in einer Rohrleitung gerade noch oder gerade nicht mehr in Bewegung zu setzen vermag⁹.

Wegen der vielfach ungenügenden Reproduzierbarkeit der Stockpunktbestimmungen empfahl Houston¹⁰ ein Prüfverfahren, das der bei konsistenten Schmierfetten üblichen Tropfpunktsbestimmung nach Ubbelohde (s. S. 45) nachgebildet ist.

7. Entflammbarkeit und Verdampfbarkeit.

Die Mineralschmieröle sollen aus Gründen der Feuersicherheit und auch deshalb schwer verdampfbar sein, weil sonst bei den Arbeitstemperaturen der Maschinen entweder keine genügende Schmierschicht erhalten bleibt oder das Öl durch Verdampfen leichtflüchtiger Anteile dickflüssiger wird, als es ursprünglich war. Als — oft in seiner Bedeutung überschätzter —

¹ Southcombe: Schmiermittelkongreß Straßburg 1931; vgl. Erdöl u. Teer 7, 431 (1931).

² J. G. O'Neill: Trans. Amer. Soc. mech. Engr., Petrol. mech. Engr. 53, Nr. 18, 41 (1931); K. O. Müller: Erdöl u. Teer 8, 139, 156 (1932).

³ R. Voitländer: Motorenbetrieb u. Maschinenschmierung 3, Heft 4, 5 (1930).

⁴ V. Vieweg: Beilage zu Heft 17 der Zwanglosen Mitt. des DVM, März 1930.

⁵ C. Walther: Schmiermittel, 1930. S. 14f.

⁶ Vogel: Erdöl u. Teer 3, 534 (1927).

⁷ Baader: Arch. Eisenhüttenw. 1, Heft 10 (1928).

⁸ Barnard: Ind. engin. Chem. 20, 843 (1928).

⁹ C. M. Larson: Automot. Ind. 60, 550 (1929).

¹⁰ Truesdell: Nat. Petrol. News 19, Nr. 24, 23 (1927).

Vergleichsmaßstab dient in der Regel der verhältnismäßig einfach zu bestimmende Flammpunkt¹, welcher zu niedrig siedende Bestandteile in Maschinen- und Dampfzylinderölen usw. verrät.

Der genaue Grad der Verdampfbarkeit eines Schmieröles wird im Bedarfsfalle, z. B. bei Dampfzylinder-, Turbinenölen, gelegentlich auch bei Transformatorenölen und Kabelvergußmassen, quantitativ bestimmt (s. u.).

Über die an Flammpunkte und Verdampfbarkeit gestellten Anforderungen und die Begrenzung der Verwendbarkeit der Öle auf Grund dieser Eigenschaften s. Tab. 75 f., S. 343 f.

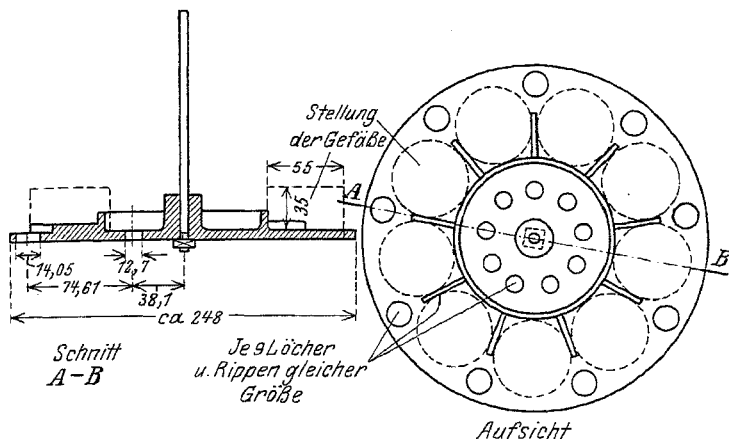


Abb. 147. Aluminiumträger zur Bestimmung der Verdampfbarkeit nach der A.S.T.M.-Methode.

Die Flamm- und Brennpunkte und auch der Zündpunkt ändern sich mit steigenden Druck, und zwar derart, daß im allgemeinen die Flamm- und Brennpunkte steigen, während der Zündpunkt, wenigstens meistens, zunächst ansteigt, so daß die Punkte sich einander nähern und schließlich zusammenfallen². In einzelnen Fällen, z. B. bei Zylinderölen, könnte es notwendig werden, die genannten Punkte, der praktischen Verwendung der Öle entsprechend, bei erhöhtem Druck zu messen.

a) Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes s. S. 56 f.

b) Bestimmung der Verdampfbarkeit.

α) Im Anschluß an das Verfahren von Holde³ hat sich die Prüfmethode herausgebildet, die Öle im Flammpunktstiegel nach Marcusson bis zur Marke aufzufüllen und im genau geregelten, am besten elektrisch geheizten Trockenkasten 2 oder 5 h auf 100, 150, 200, 250, 300° zu erhitzen. Die Gewichtsabnahme wird nach dem Erkalten festgestellt und vom erhitzten Öl erforderlichenfalls die Änderung der Viscosität, der SZ. und VZ. sowie die Neubildung an Asphalt ermittelt.

¹ Vor einer Überschätzung des Flammpunktes warnt auch S. Erk: Erdöl u. Teer 9, 122 (1933), nach dessen Ansicht der Flammpunkt zwar in Verbindung mit anderen Angaben dem Fachmann Schlüsse auf Herkunft und Verarbeitung eines Öles gestattet, aus Lieferverträgen aber besser verschwinden sollte.

² Hassenbach: Diss. Techn. Hochsch. Breslau 1930.

³ Holde: Siehe 6. Aufl. dieses Werkes, S. 234. 1924.

Nach W. Allner¹ leitet man zweckmäßig bei dieser Bestimmung einen Luftstrom von etwa 75 l/h über die Öloberfläche.

β) Englische Methode². 5 ccm Öl (Transformatorenöle: 20 ccm) werden in einem kleinen Becher aus Glas, Quarz oder Porzellan (38 mm Ø, 38 mm Höhe, Öloberfläche 11,6 qcm) in einem Trog (330 mm lang, 41 mm tief, 60 mm breit) aus 0,8 mm starkem Kupferblech 8 h (Transformatorenöle: 5 h) im Toluolbad erhitzt und nach dem Abkühlen gewogen.

γ) A.S.T.M.-Methode³. Mehrere Proben von je 50 g des wasserfreien Materials werden in zylindrischen Zinnbüchsen (55 mm l. W. 35 mm tief) mittels eines Aluminiumträgers (Abb. 147) in einen Thermostaten (41 cm hoch, mindestens je 30 cm breit und tief) eingesetzt und 5 h auf $163 \pm 1^\circ$ erhitzt. Die Temperatur wird mit einem Spezialthermometer (15 cm lang, von $155-170^\circ$ in $0,5^\circ$ C geteilt) kontrolliert, indem man es in eine der Proben bis zur völligen Bedeckung des Quecksilbergeäßes eintaucht. Während der Erhitzung läßt man den Träger langsam ($5-6$ Umdr./min) rotieren. Nach je 5std. Erhitzung bestimmt man den Gewichtsverlust.

Die Genauigkeit der Methode beträgt 0,5% bis zu einem Gewichtsverlust von 5% und weiter je 0,01% für 0,5% bei einem Verdampfungsverlust von mehr als 5%.

δ) Einige amerikanische Autofirmen schreiben die Bestimmung der Verdampfbarkeit für Schmieröle vor⁴, um festzustellen, welches Öl sich schneller verbraucht. 5 ccm Öl werden in einem ähnlichen Thermostaten wie bei der A.S.T.M.-Methode (s. o.) 24 h auf 110° erhitzt, während die Scheibe 15 Umdr./min macht.

ε) Das genaueste Bild der Flüchtigkeit eines Schmieröles gibt natürlich die Destillation im Hochvakuum, die aber erst neuerdings in der Praxis der Schmieröluntersuchung (s. S. 360) Anwendung findet⁵.

8. Zündpunkt.

Bedeutung und Bestimmung s. S. 67f.

Praktisch spielen die Höhe des Zündpunktes und nach Jentzsch die zur Zündung erforderliche Sauerstoffmenge eine Rolle bei solchen Schmierölen, die im Betriebe auf hohe Temperaturen — besonders bei gleichzeitiger Druckerhöhung — erhitzt werden, also z. B. bei Automobilzylinderölen und Luftkompressorölen. Hat ein Schmieröl einen niedrigen Selbstzündungspunkt, so kann dies unter Umständen die explosionsartige Zerstörung von Motoren, Kompressorzylindern usw. zur Folge haben. Begünstigt werden derartige Entzündungen durch hohe Verdichtung des anwesenden Sauerstoffs und hohe Reibungswärme in der Schmierschicht, welche letztere durch Rückstandsbildungen infolge der Zersetzung des Öles sowie durch Überlastung des Motors usw. noch gesteigert werden kann.

Regelmäßige Beziehungen zwischen Selbstzündungspunkten von Schmierölen und Flammpunkten haben sich nicht feststellen lassen; sogar Öle, deren Flammpunkte um 115° differieren (Lagerschmieröl und Luftkompressoröl), können den gleichen Zündpunkt zeigen, der gewöhnlich zwischen 260 und 280° liegt⁶.

¹ W. Allner: Ztschr. angew. Chem. **39**, 16 (1926).

² Nach Archbutt u. Deeley: Lubrication and Lubricants, S. 258. 1927. Modifikation des Verfahrens für die leichter verdampfenden Transformatoröle nach I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl. 1929.

³ Meth. D 6—30, s. Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 172.

⁴ Kern: Oil Gas Journ. **26**, Nr. 49, 34 (1928).

⁵ Louis u. Chmelevsky: Ann. Office nat. Combustibles Liquides **6**, 59 (1931); Chim. et Ind. **25**, Nr. 3 bis, 399 (1931); P. Woog: Schmiermittelkongreß Straßburg, s. Erdöl u. Teer **7**, 399 (1931); Bahlke u. Mitarbeiter: S.A.E.-Journ. **29**, 215 (1931).

⁶ Jentzsch: Flüssige Brennstoffe, S. 98. Berlin 1926.

Über die Beziehungen zwischen Flammpunkt, Brennpunkt und Zündpunkt bei Zylinderölen unter Druck s. S. 327. Im allgemeinen werden Zündpunkte im Laufe der handelsüblichen Untersuchung von Schmierölen nicht ermittelt.

9. Optische Eigenschaften.

Der Brechungsindex n_D^{20} beträgt bei normalen Mineralschmierölen 1,475 bis 1,535, bei Edeleanuextrakten ($d = 1,02-1,05$) aus Mineralöl dagegen 1,58 und mehr¹. n steigt mit dem spez. Gew. in der gleichen Reihe. z. B. bei leichten amerikanischen Maschinenölen (d_{20} 0,852–0,880 und $E_{20} = 4,3-18,6$) von 1,476 bis 1,489. Das Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ beträgt bis $+3,1^\circ$, ist aber oft fast 0². Die Bestimmung der Brechung und der optischen Aktivität dient besonders zur Unterscheidung von Mineralschmierölen und schweren Harzölen (s. S. 339).

Zur Beurteilung von Erdölprodukten empfehlen Padgett, Hefley und Henriksen³ auch die Anfertigung von Mikrophotogrammen. Hierdurch sind beispielsweise Unterschiede im Ölgehalt von Paraffin, Seifengehalt im Öl, Kohlenstoff im Destillationsrückstand usw. leicht zu erkennen. Auch zur Bewertung von Emulsionen (s. „Bohröle“, S. 397) lassen sich nach Fiesel und Waltmann⁴ Mikrophotographien heranziehen.

V. Chemische Prüfungen.

1. Gehalt an freien Säuren.

a) Anorganische Säuren und Carbonsäuren.

Bestimmung s. S. 109f.

Freie Mineralsäuren dürfen in Schmierölen nicht vorkommen. In hellen raffinierten Mineralölen finden sich in der Regel höchstens Spuren organischer Säuren (bis 0,4 als NZ. berechnet), in dunklen unraffinierten Ölen bis NZ. 4, ausnahmsweise bis zu 7, z. B. bei Mitverarbeitung von Abfallölen, sog. Seifenölen (S. 434). Gebrauchte Öle zeigen gewöhnlich einen höheren Säuregehalt als die entsprechenden Frischöle.

Öle mit einem Säuregehalt bis zur NZ. 0,14 gelten in der Regel als praktisch säurefrei, wenn nicht schärfere Bedingungen vereinbart sind. Die von der Technik an den Grad der Säurefreiheit bei Schmierölen gestellten Anforderungen s. Tab. 75f., S. 343f.

b) Phenole.

Die Prüfung auf Phenole dient im allgemeinen zur Erkennung von Teerölen (S. 340), jedoch sind auch mehrfach in Erdölen sehr kleine Mengen Phenole mittels der Diazobenzolreaktion festgestellt worden (vgl. S. 110). Letztere beruht auf der Umsetzung des salzsauren Diazobenzols mit Phenolen in alkalischer Lösung zu rotgefärbtem, schwerlöslichem Oxyazobenzolkalium bzw. dessen Homologen.

¹ Mitt. der Rhenania-Ossag Mineralölwerke A.-G., Werk Grasbrook.

² Rakusin: Chem.-Ztg. 28, 574 (1904).

³ F. W. Padgett, D. G. Hefley u. A. Henriksen: Oil Gas Journ. 25, Nr. 52, 96 (1927).

⁴ Fiesel u. Waltmann: Monatsschr. Textilind. 44, 26 (1929).

Das salzsaure Diazobenzol wird frisch vor dem Versuche durch allmähliches Zugeben einer eiskühlten wässrigen Lösung von 1 Mol Kalium- oder Natriumnitrit zu einer ebenfalls eiskühlten Lösung von 1 Mol Anilin in $2\frac{1}{2}$ —3 Mol Salzsäure hergestellt.

Bei genügendem Nitritzusatz muß ein Tropfen der Diazolösung Jodkaliumstärkepapier bläuen. Weiter muß eine Probe der Lösung, in überschüssige reine Natronlauge eingetropft, klare Lösung geben. Entsteht eine Trübung oder gelbe Fällung (Diazo-amido-benzol), so ist noch mehr Nitritlösung zu der Diazolösung zuzusetzen.

Zur Prüfung auf Phenole wird ein durch Kochen von etwa 5 g der Probe mit wässriger Natronlauge bereiteter filtrierter Auszug unter Eiskühlung mit der genannten Lösung von Diazobenzolchlorid tropfenweise versetzt. Ein orangefarbener bis ziegelroter Niederschlag beweist die Anwesenheit von Phenolen. An Stelle der jedesmal frisch zu bereitenden Diazobenzolchloridlösung schlägt Graefe¹ die Benutzung einer Lösung von Diazobenzolsulfosäure vor.

2. Gehalt an natürlichen Harzen und Harzzusätzen.

Unverfälschte Mineralschmieröle enthalten nicht unerhebliche Mengen harziger, in 70%igem Alkohol löslicher heller Stoffe in kolloider Lösung², und zwar helle Mineralöle bis zu 0,6%, dunkle Mineralöle bis zu 1%, schlecht raffinierte Öle bis zu 3,5%. Alle diese Harze sind wie die in Alkohol unlöslichen dunklen Asphalt- und Pechharze in Benzol leicht löslich³. Die Lösungen hinterlassen lackartige, transparente, mehr oder weniger harte, braungelbe Verdampfungsrückstände, welche aber nicht die für Kolophonium charakteristische Morawskische Reaktion geben (s. u.). Einzelne dieser Harze sind völlig neutral, andere schwach sauer.

Mineralschmieröle enthalten oft, von den Asphalten- und Pechstoffen der dunklen Öle abgesehen, wenigstens 2—3% weiche bis spröde Harze, die sich durch aktive Kohle aufsaugen lassen und dann nicht mehr in Benzin, wohl aber in Benzol oder Chloroform löslich sind. Diese Harze stellen allmähliche Übergangsstufen von den öligen Stoffen bis zu den spröden Asphaltenen der Mineralölresiduen dar.

Kolophonium (s. S. 611) und andere Naturharze werden nicht Mineralschmierölen, aber gelegentlich Wagenschmieren und Bohrölen in Form von Seifen zugesetzt.

Die nähere Prüfung auf freies Kolophonium erübrigt sich bei säurefreien Ölen, da es im wesentlichen aus freier Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ oder deren Isomeren besteht und je nach dem Gehalt an Nebenbestandteilen die SZ. 140—180 besitzt. Eine SZ. 1,6 entspricht also etwa 1% Kolophonium. Bei erheblichem Säuregehalt wird auf Harz wie folgt geprüft:

Der mit heißem 70%igem Alkohol hergestellte Auszug von etwa 5 g Öl (Ceresin, Paraffin, Vaseline, Mineralölpech) hinterläßt nach dem Filtrieren durch ein mit 70%igem Alkohol befeuchtetes Filter und Abdampfen bei Gegenwart von Kolophonium einen harzig klebrigen Rückstand; dieser gibt, in etwa 1 ccm Essigsäureanhydrid unter Verreiben mit dem Glasstab kalt gelöst, auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure (1,53) Violettfärbung, die nach einigem Stehen in ein unbestimmtes Braun umschlägt (Storch-Morawskische Reaktion).

¹ Graefe: Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenindustrie, S. 32.

² Holde: Ztschr. Chem. u. Ind. Kolloide 3, 274 (1908); Ztschr. angew. Chem. 21, 2143 (1908).

³ Holde u. Eickmann: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 25, 148 (1907).

Quantitative Bestimmung. Bei Abwesenheit von fettem Öl oder freien Fettsäuren wird Kolophonium durch Behandeln von 5–10 g des in Benzin oder Äther gelösten Öles mit Twitchellscher Lauge (je 10 g KOH und Alkohol in 100 ccm Wasser) ausgezogen. Die Ätherlösung wird wiederholt mit Wasser und je 10 ccm Twitchellscher Kalilauge, schließlich nochmals mit Wasser ausgeschüttelt, bis letzteres farblos bleibt. Aus den vereinigten wässrig-alkalischen Auszügen werden kleine Reste Neutralöl noch mit wenig Äther entfernt, der nochmals mit wenig Lauge (5 ccm) gewaschen wird. Die Menge der mit verdünnter Salzsäure aus der alkalisch-wässrigen Lösung bei Gegenwart von Äther abgeschiedenen, mineral-säurefrei gewaschenen, vom Lösungsmittel befreiten und bei 110° getrockneten Harzsäuren ergibt, mit 1,07 multipliziert, den Gehalt an Kolophonium.

Bei gleichzeitiger Gegenwart freier Fettsäuren müssen diese durch Veresterung nach Wolff und Scholze abgetrennt werden (s. S. 874).

3. Verharzungsvermögen (Alterungsneigung).

Da an vielen Stellen die Schmieröle längere Zeit im Betriebe bleiben, spielt ihre Beständigkeit gegenüber Oxydation eine besondere Rolle. Die Oxydation wird durch Metalle, besonders Fe, Cu und Pb, stark katalytisch beeinflusst (s. auch S. 268). Soweit die Oxydationsprodukte lediglich hochmolekulare Säuren in nicht zu großer Menge darstellen, können sie den Schmierwert des Öles günstig beeinflussen (S. 316), auch durch Oxydation gebildete Harze oder weiche Asphaltstoffe können harmlos sein; harte Asphaltene und kokartige Stoffe wirken dagegen ebenso korrodierend wie durch Oxydation entstandene niedrigmolekulare Säuren oder Schwefel-oxyde. Auch die zähen bis harzartig klebrigen Oxydationsprodukte von trocknenden fetten Ölen, Harz- und Teerölen können zu schweren Beschädigungen der Maschinen führen.

Raffinierte Mineralschmieröle zeigen selbst nach monatelangem Stehen bei 100° keine äußerlich erkennbaren Verharzungserscheinungen. In dünner Schicht auf 100° erhitzt, verflüchtigen sich Destillatöle meistens schon in 35 h bis auf Spuren. Dunkle Öle verharzen dagegen in dünner Schicht erheblicher, wobei leichtere Kohlenwasserstoffe sich größtenteils verflüchtigen, zum geringeren Teil oxydieren oder polymerisieren und Asphaltstoffe sich im Rückstand erheblich anreichern.

Die beim Erhitzen der Mineralöle verbleibenden Harze sind in Benzin nicht oder nur unvollkommen, in Benzol dagegen fast völlig löslich. Dunkle Öle verharzen weniger, wenn die Asphaltene aus ihnen entfernt sind, weshalb deren Bestimmung, insbesondere auch bei Heißdampfzylinderölen, allgemein verlangt wird (s. S. 166 und 343f.).

a) Qualitative Prüfung des Verharzungsvermögens.

Man verreibt 1 Tropfen Öl auf einer Glasplatte (5 × 10 cm), erhitzt die Platte im Luftbad bei Maschinenölen und Achsenölen auf etwa 50°, bei Dampfzylinderölen auf etwa 100° und beobachtet von Zeit zu Zeit, etwa täglich einmal, nach dem Erkalten durch Aufdrücken des Fingers die Konsistenz der Ölschicht.

Im allgemeinen ist eine besondere Prüfung des Verharzungsvermögens in dünner Schicht bei Mineralölen in Lieferungsbedingungen nicht vorgesehen, weil die Prüfung doch etwas längere Zeit dauert und die übrigen, in den Bedingungen vorgesehenen Eigenschaften schon ein genügendes Urteil über das voraussichtliche Verhalten der Öle in dünner Schicht geben.

b) Quantitative Feststellung des Verharzungsvermögens.

Quantitativ wird die Neubildung von Harz- und Teerstoffen (Alterungsneigung) durch die von R. Kißling¹ zuerst für Turbinenöle vorgeschlagene Verteerungszahl bei Transformatorenölen und Turbinenölen (s. S. 269 u. 366) ermittelt.

Wie in Deutschland die Verteerungszahlmethode, so sind in den verschiedenen anderen Ländern ebenfalls Methoden zur zahlenmäßigen Bestimmung der Widerstandsfähigkeit der Öle gegen Oxydation ausgearbeitet worden. Es besteht überall das Bestreben, die lange Prüfungsdauer ent-

weder durch Erhöhung der Versuchstemperatur, was aber leicht ein falsches Bild gibt, oder durch Zusatz von Katalysatoren herabzusetzen. Die für Isolieröle neuerdings angegebenen Prüfmethoden sind auf S. 268 beschrieben.

A.S.T.M.-Prüfverfahren (Abb. 148)². In den Oxydationskolben werden mit Hilfe der Pipette 10 g Öl ($\pm 0,1$ g) eingewogen; die Luft im Kolben wird bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck (25° C und 760 mm Hg) durch Sauerstoff verdrängt. Dann wird der schwach gefettete Stopfen mit dem an ihm hängenden Abschlußstopfen (convection plug), der Zirkulation des Sauerstoffs im Kolbenhals und dadurch verursachte Ab-

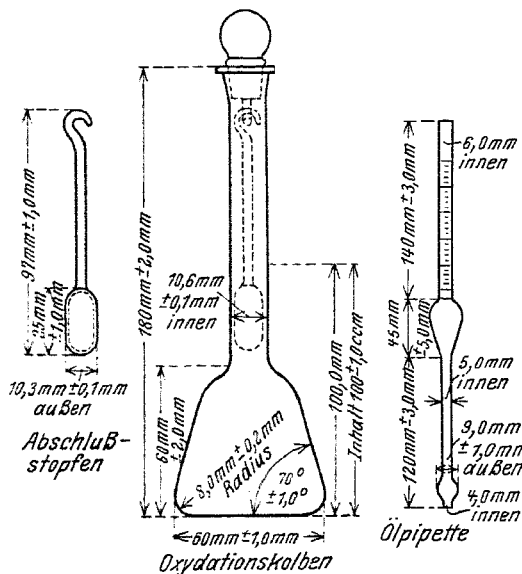


Abb. 148. Apparat zur Bestimmung der Oxydationszahl (A.S.T.M.-Methode).

kühlung des Kolbeninhalts verhindern soll, aufgesetzt und ersterer mit einem Metallbügel festgeklemmt. Der Kolben wird vertikal in ein gut gerührtes und genau auf 200° C erwärmtes Ölbad so eingesetzt, daß das Niveau des Bades etwa 2,5 cm höher steht als der Kolbenkörper, und so 2½ h erhitzt. Dann wird das erkaltete Öl mit Benzin, das unter 120° siedet und keine ungesättigten und aromatischen Verbindungen enthält, auf 100 ccm aufgefüllt, umgeschüttelt und 1 h bei 25° C ($\pm 2^\circ$ C) stehen gelassen, worauf der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen wird. Der Prozentgehalt an Niederschlag wird mit 100 multipliziert und ergibt die „Oxydationszahl“ des Öles.

Hackford-Faktor³. Für die Untersuchung von Schmierölen hat sich diese einfach auszuführende Prüfung bewährt⁴. In einem Reagensglas von etwa 30 bis

¹ R. Kißling: Chem.-Ztg. **30**, 932 (1906); **31**, 328 (1907); **33**, 529 (1909); Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **13**, 302 (1906); **16**, 3 (1909); Petroleum **3**, 108, 938 (1907/08).

² Jber. 1927 des Comm. D 2, S. 22.

³ Eng. and Boiler House Review, Sept. 1926, Nr. 3, S. 152.

⁴ F. Frank u. H. Selberg: Petroleum **24**, 641 (1928); Erdöl u. Teer **4**, 215 (1928).

35 mm Ø werden 10 g Öl unter Durchleiten eines Stromes von trockenem Sauerstoff (1 Blase pro sec) 9 h lang auf 150° erhitzt. Die Differenz der zur Neutralisation von je 10 g Öl vor und nach dem Erhitzen benötigten Laugenmengen (ausgedrückt in cem 0,1-n Lauge) ergibt den „Hackford-Faktor“.

Richtlinienmethode¹. Zur Prüfung von Großgasmaschinenöl auf Neubildung von Asphalt erhitzt man 50 g Öl im offenen Erlenmeyerkolben 50 h lang auf 150° ohne Einleitung von Sauerstoff; anschließend verfährt man wie bei der Hartasphaltbestimmung (S. 166).

Der Erlenmeyerkolben (250 cem) soll lichte Halsweite 25,5 mm, obere Randweite 32,5 mm, unteren, äußeren Bodendurchmesser 82,5 mm, Höhe 136 mm besitzen. Toleranzen: allgemein ± 2 mm. Der Kolben steht bis auf 20 mm vom oberen Rand im Ölbad. Die Temperatur wird im Versuchsöl gemessen.

Da bei der Oxydation die Viscosität der Öle zum Teil sehr erheblich zunimmt, empfiehlt es sich, nach künstlicher Alterung der Öle außer der Zunahme der NZ. und VZ. und der Neubildung von Hartasphalt bzw. Koks auch die Änderung der Viscosität zu ermitteln. Nach Moore und Barret² geht die Zunahme der Viscosität dem wachsenden Schwefelgehalt parallel; sie ist bei pennsylvanischen und russischen Ölen geringer als bei kalifornischen, Texas- und südamerikanischen Ölen.

Die Bestimmung des Gehaltes an ungesättigten Verbindungen wird in folgender Form für die Beurteilung der Schmiereigenschaften sowie der Widerstandsfähigkeit der Schmieröle gegen Oxydation herangezogen³.

Zu 25 cem 10%iger Schwefelsäure und 1–10 g der Probe, verdünnt mit 17 cem Normalbenzin (von bekanntem Gehalt an ungesättigten Verbindungen), wird in einem 200-cem-Scheidetrichter Bromid-Bromatlösung (50 g KBr und 14 g KBrO₃ in 1 l) in geringem Überschuß zugesetzt. Beim Schütteln soll sich ein Bromüberschuß zeigen, sonst muß der Bromid-Bromatzusatz erhöht werden. Nach Zusatz von 1–2 cem Kaliumjodidlösung (10%ig) titriert man mit 0,1-n Na₂S₂O₃ und gibt einen Überschuß von 1–2 cem in die Lösung. Wasser und Öl werden dann getrennt, das Öl ausgewaschen und Wasser und Waschwasser mit 0,1-n J bis zur Blaufärbung titriert. Als „Bromzahl“ gilt der Bromverbrauch in g für 100 g Substanz. Hat man das mittlere Mol.-Gew. des Öles, z. B. nach Beckmann durch Siedepunkterhöhung oder nach der Campher-Methode von Rast, bestimmt, so läßt sich der Prozentgehalt an ungesättigten Verbindungen, vorausgesetzt, daß nur einfach ungesättigte Moleküle vorliegen und vollständige Absättigung der Doppelbindungen ohne gleichzeitige Bromsubstitution eingetreten ist, annähernd berechnen:

$$\text{Prozent Ungesättigte} = \frac{\text{Bromzahl} \times \text{Mol.-Gew.}}{160}$$

Vgl. auch das Verfahren von Galle und Böhm, S. 208.

c) Die Sauerstoffaufnahme

der Mineralöle ist teils chemischer Natur, teils bloßer Lösungsvorgang. Die für Isolieröle ausgearbeitete Methode von Evers und Schmidt (S. 277) kann in ähnlicher Weise auch auf Schmieröle übertragen werden.

Den großen Einfluß von Kupfer oder Blei auf die Oxydation eines Öles durch Sauerstoff zeigen Versuche von F. Frank⁴. Bei Ausschluß von Sauerstoff (Hochvakuum oder sauerstofffreie Stickstoffatmosphäre)

¹ Richtlinien, 5. Aufl., S. 29. 1928.

² Moore u. Barret: Journ. I.P.T. 12, 582 (1926).

³ Bacon: Ind. engin. Chem. 20, 969 (1928).

⁴ F. Frank: Studienges. f. Höchstspannungsanlagen, 2. Forschungsheft „Isolieröle“, herausgeg. v. A. Matthias, Verlag d. Vereinig. d. Elektr.-Werke, Berlin 1930, S. 7f.; Erdöl u. Teer 6, 47 (1930).

findet selbst bei Gegenwart von Blei und Kupfer bei 1000std. Erwärmung auf 98° keinerlei Alterung der Öle statt¹.

Über die Sauerstoffaufnahme von Vaseline s. S. 309. Erheblich ist unter den oben beschriebenen Versuchsverhältnissen ohne Metallkatalysatoren die Sauerstoffaufnahme fester Öle und flüssiger Wachse, entsprechend ihrem Gehalt an Ölsäure oder anderen ungesättigten Fettsäuren.

Freier, im Öl gelöster Sauerstoff findet sich in allen Ölen neben Luftstickstoff in geringen Mengen und wird im Bedarfsfall wie folgt ermittelt:

Durch einen 200 g Öl enthaltenden 500-ccm-Rundkolben, der mit Gaszu- und -ableitungsrohr versehen ist, leitet man so lange Kohlensäure, bis die Gasblasen in einem mit Kalilauge (1,32) beschickten Eudiometerrohr vollkommen absorbiert werden, so daß die Luft aus dem Apparat oberhalb des Öles entfernt ist. Das kurz über der Öloberfläche mündende Einleitungsrohr wird dann bis auf den Boden des Kolbens geführt und das Öl auf 100—150° erhitzt. Die Operation ist beendet, wenn nur noch Kohlensäureblasen, die von der Lauge absorbiert werden, in das Eudiometer eintreten. Nach 24std. Stehen über der Kalilauge führt man das Gas in eine Hempelsche Gasbürette, aus dieser nach Ablesen des Volumens in eine mit alkalischer Pyrogallolösung beschickte Gaspipette über und mißt das nicht absorbierte Gas durch Zurücktreiben in die erste Gasbürette. Die Volumendifferenz zwischen den beiden Ablesungen ergibt den freien Sauerstoff in 200 g Öl. Das abgelesene Volumen wird in bekannter Weise auf Normaldruck und 0° umgerechnet.

Kompressorenöle enthielten in 100 ccm 4—5 ccm Luft oder 0,7—1,4 ccm freien Sauerstoff.

4. Angriffsvermögen auf Metalle.

Ein chemischer Angriff des Schmieröles auf Metalle ist in der Regel auf einen Gehalt des Öles an anorganischen oder organischen Säuren oder an Schwefelverbindungen zurückzuführen. Letztere werden hinsichtlich ihrer korrodierenden Eigenschaften folgendermaßen eingeteilt²:

Mercaptane wirken am stärksten unter Bildung von Mercaptiden, Schwefelwasserstoff greift weniger an, Äthylsulfat wirkt bei Abwesenheit von Wasser wenig ein; auch Sulfosäuren, Alkylsulfide und -disulfide sowie Sulfoxyde wirken nur schwach korrodierend. Durch Gegenwart von Wasser und durch erhöhte Temperatur wird die Korrosion beschleunigt.

Maschinen- und Wagenöle. Das Angriffsvermögen der Öle auf Lagermetalle wird in besonderen Fällen, z. B. bei säurehaltigen Ölen, wie folgt geprüft:

Blank geschmirgelte, gewogene Platten der Metalle, 30 × 30 × 3 mm, werden einige Wochen, mit der Ölprobe bedeckt, in Glas- oder Porzellanschalen, vor Staub geschützt, bei Zimmertemperatur belassen oder im Luftbade auf 50° erhitzt. Von Zeit zu Zeit, z. B. nach 1—4 Wochen, werden äußere und Gewichtsveränderungen der Platten nach Reinigung mit Fließpapier und Äther ermittelt.

Nach 10wöchiger Lagerung in roher Naphthensäure (SZ. 162) bei Zimmertemperatur ergaben: Aluminium 0, Eisen 0,008 %, Zinn 0,012 %, Kupfer 0,030 %, Zink 0,408 %, Blei 0,580 % Verlust. Zink und Blei wurden also am stärksten von Naphthensäuren angegriffen³. Auf die Gefahren der Korrosion von eisernen, verbleiten oder (mangelhaft) verzinkten eisernen

¹ Vgl. auch die früheren Versuche von v. d. Heyden u. Typke: *Petroleum* 20, 1123 (1924).

² H. Schmidt: *ebenda* 23, 646 (1927).

³ Schirmowsky: *ebenda* 8, 1423 (1912/13).

Transport- und Lagergefäßen, zumal bei Gegenwart von Oxydationsprodukten der Öle und Schwitzwasser, wurde von F. Frank¹ hingewiesen. Je weitgehender ein Öl ausraffiniert ist, um so stärker sind die Angriffe, während bei unraffinierten rohen Ölen nicht so leicht Metallkorrosionen eintreten.

Dampfzylinderöle. Auch bei Gegenwart von gespanntem Dampf werden die Zylindermetalle durch Mineralöle, selbst bei Anwesenheit fetter Öle, kaum merklich angegriffen, obwohl die Fette in reinem Zustand durch den gespannten Dampf weitgehend in freie Fettsäuren und Glycerin gespalten werden.

Zur Prüfung werden 25–30 g Öl mit einer blank geschmirgelten, gewogenen Gußeisenplatte von $30 \times 30 \times 3$ mm in einer Porzellan- oder Glasschale in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Autoklaven, mehrere Stunden, auf die gewünschte Temperatur (z. B. $180^{\circ} = 9,9$ at) erhitzt. Die nach Abkühlung der Gefäße ermittelte Gewichtsänderung der mit Fließpapier und Äther gereinigten Platte ergibt das Angriffsvermögen des Öles. In dem zurückgebliebenen Öl kann die Erhöhung des Aschengehalts und des Säuregehalts bestimmt werden. Die Versuche werden unter 4–6- oder, wenn bis dahin kein merklicher Angriff des Metalls stattgefunden hat, 10std. Erhitzung ausgeführt.

D.O.C.-Test nach Young². Geringe Schwefelsäuremengen, sowie auch Alkali- und Salzwassermengen, die analytisch kaum nachweisbar sind, können zu Korrosionen der Lager und Zylindermetalle Anlaß geben. Young hat deshalb einen D.O.C. (direct oil corrosion)-Test ausgearbeitet, der gute Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Praxis zeigte.

250 ccm Öl fließen aus einer hochstehenden Flasche A (Abb. 149) in 5–6 h durch ein U-Rohr B, das in einem Wasserbad E auf 90° erwärmt wird, und dann in dünnem Strahl, der durch den Quetschhahn C reguliert wird, aus einer Glasspitze D über polierte, d. h. mit Schmirgel Nr. 0 behandelte Metallplatten G ($50 \times 50 \times 6$ mm) aus Stahl, Weißmetall od. ä., die mit Hilfe eines dreieckigen Trägers F ebenfalls dauernd auf 90° erwärmt werden. Schließlich wird das Öl in einem Becherglas I aufgefangen, um evtl. wieder nach A zurückgegeben zu werden. Die korrodierende Wirkung auf die Platten wird durch Augenschein und bei 50facher Vergrößerung beobachtet. Bei genügender Zeitdauer, z. B. 47–111 h, machen sich auch geringe Verunreinigungen bemerkbar.

Sulfatzahl. Speziell zur Bestimmung korrodierender Schwefelverbindungen, die beim Erhitzen mit Lauge unter Luftdurchleiten in Sulfate übergeführt werden können, hat Young³ folgendes Verfahren („Sulfatzahl“-Bestimmung) vorgeschlagen, dessen Ergebnisse ebenfalls mit den praktischen Erfahrungen gut übereinstimmen sollen:

100 ccm Öl werden im Becherglas mit 20 ccm starker Kalilauge (210 g KOH in 300 ccm H_2O) unter Durchleiten von Luft 3 h auf 95° erhitzt. Dann werden 90 ccm heißes Wasser hinzugeben und im Scheidetrichter Öl und Wasser getrennt. In 70 ccm der wässrigen Lösung bestimmt man nach Ansäuern mit Salzsäure in üblicher Weise die Schwefelsäure durch Fällung mit Bariumchlorid. Die Prozente SO_4 werden als Sulfatzahl angegeben. Öle mit einer Sulfatzahl über 0,05% gelten nach Young als schädlich.

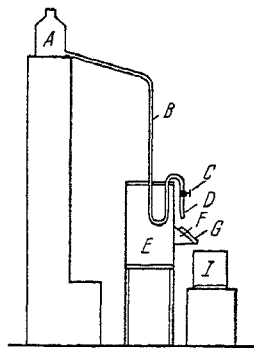


Abb. 149. Apparatur zum D.O.C.-Test nach Young.

¹ F. Frank: Erdöl u. Teer 8, 12 (1932).

² Young: Journ. I.P.T. 13, 760 (1927); Oil Gas Journ. 26, Nr. 27, 146 (1927).

³ Young: ebenda.

5. Angriffsvermögen gegenüber Zement und Beton.

Zement und Beton sind gegen die Einwirkung von Mineralölen und Teer, sofern letztere säurefrei sind, unempfindlich; daher haben sich Betonreservoirs für Mineralöle bisher gut bewährt (Näheres s. S. 976).

6. Wassergehalt.

Nachweis und quantitative Bestimmung s. S. 116.

Nach den „Richtlinien“ darf der Wassergehalt bei den meisten Schmierölen nicht über 0,1 % betragen; nur Dampfzylinderöle dürfen bis zu 0,5 % Wasser aufweisen; Eismaschinenöl für Kohlensäurebetrieb muß dagegen absolut wasserfrei sein, da sonst ausgeschiedene Eiskryställchen zu Betriebsstörungen führen könnten.

7. Asche und Seifen.

Wenn ein Öl in Benzin, Benzol oder Aceton völlig löslich ist, dürfen wässrige bzw. salzsaure Auszüge des Öles beim Eindunsten höchstens Spuren eines Rückstandes hinterlassen.

Aschenbestimmung s. S. 120. Die Aschen von Schmierölen bestehen meistens aus Eisenoxyd und Natrium- bzw. Calciumsulfat; gelegentlich enthalten sie auch Spuren Bleicherde. Die Asche von Motorzylinderölen darf nicht sintern oder schmelzen, weil sonst leicht durch Festbrennen der Asche der erste Anlaß zur Ölkohlebildung gegeben wird. Sie darf daher keine Alkalien enthalten.

Manchen Mineralölen werden zur künstlichen Verdickung Tonerde-, Kalk-, Blei- oder Alkaliseifen zugesetzt (s. auch S. 381). Bei sog. wasserlöslichen (emulgierbaren) Ölen (s. S. 397) ist Alkaliseife, bei konsistenten Fetten (s. S. 378) sind Kalk- oder Natronseife normale Bestandteile.

Dampfturbinenöle müssen durchaus seifenfrei sein, damit sich das Öl bei der Benutzung leicht wieder vom Wasser trennt und keine Emulsionen bildet (s. S. 363).

Prüfung auf Seife.

Qualitativ. Ein merklicher Gehalt an Alkaliseife, der unter Umständen von mangelhafter Auswaschung der naphthensulfosauren und naphthensauren Salze herrühren kann, verursacht beim Schütteln des Öles mit Wasser weißliche Emulsionen. Diese röten alkoholische Phenolphthaleinlösung infolge von Hydrolyse der Seife und werden beim Behandeln mit Mineralsäuren durch Zersetzung der Seife zerstört. In der mineralisauren Lösung sind die Seifenbasen, wie Kalium, Natrium, Calcium, Tonerde usw., nachzuweisen. Ammoniakseife verrät sich durch den Geruch nach Ammoniak, besonders beim Erwärmen des Öles mit Natronlauge, und zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade völlig in freie Fettsäure und Ammoniak.

Quantitativ. Das nur bei Abwesenheit von Seifen wasserlöslicher Säuren¹ anwendbare Verfahren beruht darauf, daß Mineralsäure aus der im Öl vorhandenen Seife die äquivalente, durch Titration zu ermittelnde Menge freier Fettsäure abscheidet.

¹ Bei Gegenwart wasserlöslicher Säuren dauert das Auswaschen der Mineralsäure aus der zersetzten Seifenlösung sehr lange. So reagiert das Waschwasser bei Vorliegen wasserlöslicher organischer Säuren noch sauer gegen Methylorange, wenn z. B. Silbernitrat freie Salzsäure nicht mehr anzeigt.

5 g Öl werden im Scheidetrichter mit etwa 50 ccm Äther und 3—5 ccm verdünnter Salzsäure stark geschüttelt. Die abgezogene salzsaure Schicht zieht man noch zweimal mit etwa je 15 ccm Äther aus und stellt in ihr die Natur der Seifenbasis fest; die vereinigten Ätherlösungen wäscht man mit konz. Glaubersalzlösung Cl⁻-frei¹. Bei hellen Ölen wird hierauf nach Zusatz von etwa 15 ccm neutralen Alkohols unter Anwendung von Phenolphthalein, bei dunklen Ölen unter Benutzung von Alkaliblauf 6 B als Indicator die freie Säure titriert. Von dem so festgestellten Gesamtfettsäuregehalt wird die im ursprünglichen Öl vorhandene Menge freier Fettsäure subtrahiert; die Differenz ergibt die als Seife gebundene Säuremenge, berechnet als Säurezahl.

Um aus der Säurezahl den Seifengehalt in Gewichtsprozenten zu berechnen, scheidet man aus den in der titrierten ätherisch-alkoholischen Schicht enthaltenen Alkaliseifen nach Verjagen des Lösungsmittels die Fettsäuren ab und bestimmt deren Mol.-Gew. Hierzu wird der Abdampfdruckstand in niedrigsiedendem Petroläther und 50%igem Alkohol aufgenommen und nach Spitz und Hönig (s. S. 114) das Mineralöl völlig entfernt. Aus der Seifenlösung scheidet man nach S. 729 die Fettsäuren ab und bestimmt ihre Verseifungszahl, aus welcher sich das Mol.-Gew. zu 56110/VZ. berechnet.

Beispiel. Ist das Mol.-Gew. zu 300, die als Seife vorhandene Fettsäuremenge zu 28 (berechnet als SZ.) ermittelt und ist die Seifenbasis Kalk, so ergibt sich der Prozentgehalt an Kalkseife nach der Formel:

$$x = \frac{\text{Äquiv.-Gew. der Kalkseife}}{\text{Mol.-Gew. KOH}} \cdot 0,1 \text{ SZ.}^2$$

$$x = \frac{319 \cdot 2,8}{56,11} = 16\%$$

Für Natronseife würde die Gleichung lauten:

$$x = \frac{322 \cdot 2,8}{56,11} = 16\%.$$

Findet man bei der vorstehend angegebenen Säurezahl-Differenzbestimmung für die als Seife gebundenen Fettsäuren SZ. < 9, entsprechend einem Seifengehalt unter 5%, so kann man ohne nennenswerten Fehler ein mittleres Fettsäure-Mol.-Gew. 300 in die Rechnung einsetzen und die Abscheidung der Fettsäuren nebst Mol.-Gew.-Bestimmung umgehen.

Bei Gegenwart von Seifen wasserlöslicher Säuren, z. B. Naphthensulfosäuren, wird, sofern es sich um Alkaliseife handelt, das Öl wiederholt mit 50%igem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Schicht abgetrennt, einmal mit einigen Kubikzentimetern leichtsiedenden Benzins behandelt und die jetzt ölfreie Seifenlösung eingedampft; das Gewicht des Rückstandes ergibt unmittelbar den Seifengehalt³.

8. Gehalt an fettem Öl und fremden unverseifbaren Ölen.

Zur Verbesserung der Schmiereigenschaften werden Mineralöle in gewissen Fällen mit Zusätzen von fetten Ölen versehen (compoundiert), z. B. manche Flugmotoren-, Automobil- und Dampfzylinderöle, Groß- und Kleingasmaschinenöle, Uhrenöle, Bohr- und Kühlöle, Elektromotoren- und Dynamoöle, Schiffsmaschinenöle.

Qualitative Prüfung auf fettes Öl s. S. 113, quantitative Bestimmung S. 114.

¹ Zur Aufhebung etwaiger Emulsionen vergrößert man den Ätherzusatz oder läßt unter Umschwenken, aber ohne Schütteln der Flüssigkeit, wenig Alkohol zufließen.

² Die Säurezahl muß mit 0,1 multipliziert werden, weil sie in Promille (mg KOH/g Öl) ausgedrückt ist, während der Seifengehalt üblicherweise in Prozenten berechnet wird.

³ Marcusson: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 25, 2 (1918).

Ermittlung der Art der unverseifbaren Öle (nach Abtrennung der verseifbaren Bestandteile gemäß S. 114).

a) Harzöle.

Bei der Destillation des Kolophoniums unter direkter Erhitzung erhält man neben leichtflüchtigem, dünnflüssigem Harzspiritus oder Pinolin über 300° siedendes schweres Harzöl.

Rohes Harzöl enthält neben wechselnden Mengen (bis zu 30%) mit-übergerissenen sauren Harzes Kohlenwasserstoffe, nach Bruhn und Tschirch¹ hauptsächlich hydrierte Retene; es diente ebenso wie gereinigtes Harzöl früher als Transformatorenöl und zum Verschneiden von Schmierölen und Firnissen, jetzt wird es nur noch zur Herstellung von Wagenfetten, wasserlöslichen Ölen und Buchdruckfarben gebraucht.

Wegen seines leichten Verharzungsvermögens (bei 50° in dünner Schicht nach 24 h fest oder merklich zäher bis klebrig) gilt es als minderwertiges Schmieröl.

Harzöle verdampfen leichter und entflammen dementsprechend niedriger als Mineralöle, von denen sie sich auch durch charakteristischen Geruch und Geschmack unterscheiden (s. Tab. 74).

Farbenreaktionen. a) Nach Holde. Beim Schütteln gleicher Vol. Öl und Schwefelsäure (1,6) wird die Mischung rot gefärbt; die Säure setzt sich blutrot gefärbt ab. Nachweisbarkeitsgrenze meistens bis zu 1% Harzöl. Besonders sorgfältig raffinierte Harzöle geben die Reaktion schwach oder gar nicht.

β) Je 1 ccm Öl und Essigsäureanhydrid, kräftig durchgeschüttelt, geben auf Zusatz von 1 Tropfen Schwefelsäure (1,53) zur abgetrennten sauren Schicht bei Gegenwart von Harzöl Rotviolett-färbung (Storch-Liebermannsche Reaktion). Die Reaktion ist schärfer als erstere, wird aber auch von Harz veranlaßt. Neben freiem Harz wird Harzöl in den nach Spitz-Hönig abgetrennten unverseifbaren Anteilen durch Bestimmung der nachstehend angeführten physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie durch den Geruch nachgewiesen.

γ) Harzöl für sich oder in CS₂-Lösung mit 1 Tropfen SnCl₄ (nach Allen besser SnBr₄) geschüttelt, gibt schöne Violett-färbung.

Liegt nach den Farbenreaktionen Verdacht auf Gegenwart von Harzöl vor, so prüft man das Öl noch auf die in Tab. 74 zusammengestellten Eigenschaften,

Tabelle 74. Eigenschaften von schweren

Art des Öles	Löslichkeit (bei Zimmer-temperatur)		Brechungs-exponent n_D^{18}	Optisches Drehungsver-mögen $[\alpha]_D$
	im dopp. Vol. abs. Alkohol	in Aceton		
Harzöl	50—100%	in jedem Verhältnis mischbar	1,535—1,550	+ 30 bis + 50°, entsäuert niedriger, z. B. + 23°
Mineral-schmieröl	schwere Öle 2—15%, leichtere Öle bis 35%	nur teilweise löslich	1,475—1,535, mit spez. Gew. und Viscosität steigend ²	bis + 3,1°, meistens nahe bei 0°

¹ Bruhn u. Tschirch: Chem.-Ztg. 24, 1105 (1900); Arch. Pharmazie 241, 523 (1903). ² Vgl. auch S. 329.

in welchen Harzöle sich mehr oder weniger deutlich von Mineralölen unterscheiden. Der in absolutem Alkohol lösliche Teil des Öles zeigt bei Gegenwart von Harzöl dessen Eigenschaften noch ausgeprägter.

Quantitative Bestimmung von Harzöl in Mineralöl:

Nach Storch werden 10 g (fettfreies) Öl mit 50 g 96%igem Alkohol leicht erwärmt und geschüttelt. Die abgegossene gekühlte Lösung wird, nachdem man das ungelöst gebliebene Mineralöl mit wenig 96%igem Alkohol gewaschen hat, in gewogener Glasschale vom Alkohol auf kochendem Wasserbade befreit. Der gewogene Rückstand *A* wird mit der zehnfachen Menge Alkohol behandelt. Das hierbei gelöste Harzöl wird nach Abtreiben des Lösungsmittels gewogen (Gewicht *B*). Die Menge des in *B* noch gelösten Mineralöls berechnet sich wie folgt: Sind zum Lösen der 10 g Substanz *a*, zum Lösen von *A* im ganzen *b* g Alkohol verbraucht, so lösen $(a-b)$ g Alkohol $(A-B)$ g Mineralöl; also lösen *b* g Alkohol $(A-B)b/(a-b)$ g Mineralöl. Durch Abziehen dieser Menge von *B* erhält man die richtige Menge Harzöl.

Auch mit Wasser gesättigtes Anilin, das Harzöle bei genügendem Anilinzusatz löst, Mineralöl aber ungelöst läßt, kann bis zu einem gewissen Grad zur Trennung von Mineral- und Harzöl dienen¹.

Qualitativer Nachweis von schwerem Mineralöl in Mischung mit Harzöl: Mineralöl hat keine irgendwie ausgeprägten Reaktionen; auch die in gewöhnlicher Weise ermittelten Löslichkeitsverhältnisse lassen kleinere Mengen Mineralöl (unter 15%) nicht scharf erkennen.

α) Nach Valenta: 2 ccm Öl werden mit 20–22 ccm eines Gemisches von 10 Teilen Alkohol (91 Gew.-%) und 1 Teil Chloroform kräftig geschüttelt. Eine Trübung durch Öltröpfchen oder eine sich abscheidende Ölschicht verrät Mineralölzusatz. (Diese Prüfung wird auch zollamtlich benutzt.)

β) Nach Holde. Das Verfahren dient zum Nachweis kleinerer Mineralölmengen und gründet sich auf die verschiedenen Alkohollöslichkeiten und Brechungskoeffizienten von Mineralöl und Harzöl.

10 ccm Öl werden im Meßzylinder mit 90 ccm 96 gew.-%igem Alkohol bei Zimmertemperatur durchgeschüttelt. Verbleiben ungelöste Spuren (Fall I), so wird die alkoholische Lösung mit kleinen Mengen Wasser bis zum Eintritt einer starken milchigen Trübung versetzt. Nach längerem Stehen (nötigenfalls über Nacht) oder besser nach Zentrifugieren wird die klare alkoholische Lösung von den niedergefallenen Öltröpfchen *A* (höchstens 1 ccm) abgegossen; der am Öl haftengebliebene Rest alkoholischer Lösung wird mit einigen Kubikzentimetern 96%igem Alkohol abgespült, worauf der zurückgebliebene Ölrest im Schüttelzylinder in 20 ccm 96%igem Alkohol bei Zimmertemperatur gelöst wird. Aus dieser Lösung

Harzölen und Mineral-schmierölen.

Spez. Gew. d_{44}^0	Jodzahl	Flammpunkt o. T. °C	Verdampfungsverlust im Holde-Apparat %	
			nach 5std. Erhitzen auf 100°	nach 2std. Erhitzen auf 170°
0,97—1,00	43—48	148—162	0,4—0,8	5,6—7,4
0,840—0,940, meist 0,880—0,925 ²	meist unter 6, selten über 14; Crackdestillate bis 70	meist über 160	0,05—0,13 (Öle von Fp. o. T. 189—221°)	0,5—1,8 (Öle von Fp. o. T. 189—221°)

¹ D. Holde u. S. Weill: Brennstoff-Chem. 4, 177 (1923).

² Edeleanu-Extrakte bis 1,05.

werden wiederum durch Wasserzusatz und darauffolgendes Stehenlassen wenige Öltröpfchen (höchstens 0,1 ccm) *B* abgeschieden, durch Abspülen mit Alkohol von anhaftender Lösung befreit und durch Waschen mit heißem absolutem Alkohol in ein kleines Glasschälchen gebracht. Nach Verdampfen des Alkohols und Abkühlen der zurückbleibenden Öltröpfchen auf Zimmertemperatur wird deren Brechungskoeffizient bestimmt. Liegt dieser unter 1,5330, so ist Mineralöl zugegen.

Blieben beträchtliche Mengen Öl ungelöst (Fall II), so ist der Verdacht auf Gegenwart größerer Mengen Mineralöl gegeben. Nach genügendem Absitzenlassen der Mischung (über Nacht) wird das abgesetzte und mit wenig 96%igem Alkohol abgespülte Öl auf Brechungskoeffizienten geprüft; bei Gegenwart von Mineralöl beträgt dieser weniger als 1,5330 bei etwa 18°. Man kann aber hier in Zweifelsfällen das ausgeschiedene Öl wie nach Fall I weiter behandeln und prüfen.

b) Schwere Steinkohlenteeröle.

Die durch Abpressung des kristallisierten Anthracens und längeres Erhitzen (Polymerisieren) der Anthracenöle verdickten, noch Teergeruch zeigenden Steinkohlenschmieröle (früher Teerfettöle genannt) werden entweder für sich oder als Zusatz zu Erdölrückständen für Achsenlager der Eisenbahn-, Klein- und Straßenbahnwagen, zum Einfetten der Drahtseile für Bergwerks- und Schifffahrtbetriebe, von Gicht- und anderen Aufzügen, für leichter und schwerer belastete Lager verwendet und zeigen folgende Eigenschaften:

$d_{15} > 1,0$. In Alkohol bei Zimmertemperatur mit dunkler Farbe völlig oder zum größeren Teil löslich, mit Anilin und Dimethylsulfat (s. S. 209) in jedem Verhältnis mischbar; konz. Schwefelsäure löst sie beim Erwärmen im Wasserbad zu wasserlöslichen Sulfosäuren auf. Mit konz. HNO_3 ($d_{15} = 1,45$) reagieren sie unter starker, oft explosionsartiger Erhitzung und Bildung von Nitroprodukten. Ihre Viskosität ist meistens gering; die Temperaturabhängigkeit der Viskosität (s. S. 9) ist größer als bei Erdölprodukten. Die sog. Fettöle, d. h. durch besondere Eindickungsprozesse usw. zu mehr viscosen Produkten verarbeiteten Anthracenöle (s. S. 581), sind schwerer flüssig, in mit Wasser gesättigten Anilin leicht löslich¹ und zeigen in den besseren Qualitäten nur noch schwachen Teergeruch.

Schwere Steinkohlenteeröle geben ihres stets vorhandenen Phenolgehaltes wegen in ihren alkalischen Auszügen mit Diazobenzolchlorid orangerote Niederschläge von Oxyazobenzol oder dessen Homologen (s. S. 329). Aber auch gewisse reine Erdöle rumänischer, kalifornischer, mexikanischer und japanischer Herkunft (vgl. S. 110) können schwache Diazoreaktionen zeigen, so daß nur bei negativem Ausfall der Reaktion Abwesenheit schwerer Steinkohlenteeröle anzunehmen ist, während bei positivem Ausfall der Reaktion noch die anderen, obigen Kennzeichen für Steinkohlenteeröle heranzuziehen sind, z. B. auch die Werte der Oberflächenspannung (bei unbehandelten Anthracenölen bis 4,37, bei Mineralölen nur bis 3,14 mg mm).

Gehalt an sauren Ölen (Kreosotgehalt) und festen Ausscheidungen (Salzgehalt) s. S. 582.

c) Hochsiedende Braunkohlenteeröle

aus Braunkohlenschwelter werden gewöhnlich nur im inneren Betrieb der Braunkohlenwerke für die Schmierung der Pressen und zum Teil der Dampfmaschinen verwendet; sie haben meistens etwas kreosotartigen Geruch, $d_{20} = 0,89-0,97$, sind im doppelten Vol. 96vol.-%igen Alkohols zu 22–62% löslich, enthalten erhebliche Mengen Schwefel und reagieren gegen Salpetersäure (1,45) infolge beträchtlichen Gehalts an ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Jodzahl bis 70) weit energischer als Schmieröle aus Erdöl, aber schwächer als Steinkohlenteeröle; die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist erheblich größer als bei Erdölprodukten. Sie geben fast sämtlich die Diazobenzolreaktion (S. 329).

¹ Nach Holde und Weill lassen sich Mineralöle und Teeröle mittels dieses Reagens annähernd quantitativ nebeneinander bestimmen. Brennstoff-Chem. 4, 177 (1923).

Die bei der Asphaltbestimmung mit Benzin aus den Braunkohlenschmierölen gefällten Stoffe sind im Gegensatz zu denjenigen aus Erdöl fast völlig alkohol-löslich und können Oxyfettsäuren, deren Anhydride, Ester, Phenole und von der Verarbeitung herrührende Eisensalze enthalten.

Braunkohlenteeröle unterscheiden sich von Erdölprodukten auch durch höhere Acetylzahlen (7,5—14,6 gegen 1,4—9,6), insbesondere nach Reduktion mit Natrium und Amylalkohol (Braunkohlenteeröle 12—24,6, Erdöle 2,6—9,6) ¹.

In 5,5 Vol. Aceton lösen sich 2 Vol. Schmieröl aus Steinkohlenteer sowie aus estländischem Schieferteer völlig, dunkle Schmieröle aus Braunkohlenschwel- und -generatorsteer werden reichlich, normale Mineralöle bis zu 10%, gecrackte bis zu 30% bei Zimmertemperatur gelöst ².

d) Buchenholzsteer (S. 595)

wird nur zu geringeren Schmierzwecken, z. B. für Seilschmiere, benutzt. Mit Diazobenzolchlorid gibt er die Phenolreaktion, herrührend von bedeutenden Mengen mehrwertiger Phenole.

e) Kienteeröl (schweres)

enthält neben harzöartigen Kohlenwasserstoffen meistens noch Abietinsäure, löst sich leicht in Anilin, gibt die Kolophonium- und Harzöreaktionen.

f) Schieferteeröl (vgl. S. 546).

hat je nach Herkunft verschiedene Eigenschaften, z. B. ähneln die Spindelöle aus schottischem Schieferteer sehr den entsprechenden Ölen aus Erdöl. Schmieröl aus estländischem Schieferteer, im Laboratorium des Verf. mit überhitztem Dampf bei 240—280° erhalten, hatte das sehr hohe $d_{20} = 0,996$, $E_{20} = 35,6$, $E_{50} = 5,5$, die Oberflächenspannung $\gamma = 3,15$ mg/mm wie Mineralschmieröl aus Erdöl, war aber im Gegensatz zu diesem in Anilin völlig löslich.

9. Gehalt an Asphalt, Paraffin und Ceresin.

Diese Stoffe kommen als natürliche Bestandteile (Asphalte nur in Rückstandsölen oder Destillaten, nicht in Raffinaten), und zwar zumeist kolloidal gelöst oder zum Teil suspendiert ³ in Schmierölen vor; sie können aber auch gelegentlich von künstlichen, zur Verdickung beigefügten Zusätzen her-rühren. Die Suspensionen erkennt man beim Ablaufenlassen des Öles in dünner Schicht.

Soweit sich die Öle bei Zimmertemperatur oder mäßiger Erwärmung filtrieren lassen, kann man durch die Asphalt-, Paraffin- und Ceresinbestimmung des filtrierten und nicht filtrierten Öles einen gewissen Anhalt für die Menge und Art der suspendierten Stoffe gewinnen.

Da beträchtliche Mengen Asphalt Verharzungen und Verschmierungen der Lager, Dochte usw., bei Dampfzylinderölen Bildung von Schieber-rückständen (s. S. 358) veranlassen können, sind von seiten der Ölverbraucher (s. auch Tabelle 75 f., S. 343 f.) besondere Anforderungen bezüglich

¹ Marcusson u. Picard: Ztschr. angew. Chem. **34**, 203 (1921). Nach Holde u. v. Andreatta: Ber. **59**, 1730 (1926), dürften die Acetylzahlen der Braunkohlen-Neutralöle auf sehr geringe Mengen Phenole zurückzuführen sein, die zugleich Träger der Diazoreaktion dieser Öle sind.

² Holde: Petroleum **18**, 853 (1922).

³ Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin Dahlem **11**, 261 (1893); **13**, Erg.-H. 1, 51 (1895); **14**, 113 (1896).

des zulässigen Höchstgehaltes an benzinunlöslichem Asphalt (Bestimmung s. S. 166) oder dessen Neubildung unter bestimmten Versuchsbedingungen vorgeschrieben.

Der Gehalt an Paraffin wird im Bedarfsfall gemäß S. 169 bestimmt. Über Zusatz von „Parafflow“ vgl. S. 312.

10. Raffinationsgrad.

Der Raffinationsgrad wird bei Schmierölen durch die Prüfungen auf Säure, Alkali, Asche, Asphalt usw. (S. 329f.) genügend gekennzeichnet. Ein gut raffiniertes Schmieröldestillat soll klar durchsichtig sein, bei längerem Stehen und Temperaturwechsel keine Abscheidungen bilden und weder Wasser noch Harzteilen, Natriumsulfat oder gelöste Naphthenseifen enthalten. Die zum Nachweis der letzteren eingeführten Laugenproben werden von vielen Technikern der Erdölindustrie verworfen, sie sind jedoch in den russischen Normen für Schmieröl noch vorgesehen (s. S. 354, Tabelle 81). Wichtig ist die Aschenbestimmung (S. 120), welche (s. auch Tabelle 75f.) als Kriterium des Raffinationsgrades bzw. der Auswaschung von Salzen und Laugenresten bei Schmierölen allgemeiner vorgeschrieben ist.

Natronprobe nach Charitschkoff, zur Schmierölprüfung zur Zeit in Rußland vorgeschrieben¹.

In einem 25 mm weiten, 20 cm langen Reagensglas wird das Öl mit dem gleichen Volumen Natronlauge ($d = 1,02$, entsprechend 1,8% NaOH) ausgekocht. Bei 70—80° muß die Laugschicht sich rasch zu Boden setzen; zwischen der Öl- und Wasserschicht darf keine Emulsionsschicht entstehen; das Öl muß rasch klar werden. Der Trübungsgrad der abgesetzten Lauge wird nach Nummern geschätzt:

Nr. 1: Wasserhell, ganz durchsichtig.

Nr. 2: Nicht ganz durchsichtig; durch 16 mm dicke Schicht hindurch (Reagensglas) ist Petitdruck noch lesbar.

Nr. 3: Durch 16 mm dicke Schicht ist Petitdruck nicht lesbar, größerer Druck lesbar.

Nr. 4: Stark opalisierend, auch größerer Druck ist nicht lesbar.

Da nicht sorgfältig von Natronsalzen (sulfosauren Alkalien) gereinigte Öle leichter mit dem Niederschlagswasser und dem Dampf aus dem Zylinder herausgebracht werden und so einen größeren Materialverbrauch und auch Störungen bei der Wiederbenutzung des Kondenswassers bedingen, wird zur Prüfung auch die S. 367 68 angegebene Emulgierprobe benutzt und besonders auf Abwesenheit von Alkalien in der Asche Wert gelegt (vgl. jedoch S. 336).

Suspendierte Metallseifen, z. B. Eisenseifen, die durch Einwirkung freier Naphthensäuren auf das Metall der Lagergefäße entstehen können, sind als solche durch Abfiltrieren und Zersetzen mittels Äther-Salzsäure nachzuweisen. Im Öl gelöste Eisen- und Kupfernaphthenate werden durch Natron- oder Kalilauge zersetzt, worauf die ausgefallenen Schwermetallhydroxyde nach Abfiltrieren und Auswaschen mit Petroläther und Wasser näher untersucht werden können.

VI. Lieferbedingungen.

Die von verschiedenen in- und ausländischen Großverbrauchern oder amtlichen Stellen aufgestellten Lieferbedingungen für Schmieröle sind in den nachfolgenden Tabellen 75—84 zusammengestellt. Lieferbedingungen für Dampfturbinenöle s. S. 364, für konsistente Schmierfette S. 388.

¹ Siehe M. A. Rakusin: Untersuchung des Erdöls, S. 168. Braunschweig 1906, und Lieferbedingungen, Tabelle 81.

Tabelle 75. Anforderungen an dunkle Mineralöle.
Nach den „Richtlinien“ 1928 (Untersuchungen, die nur „erwünscht“ sind, sind mit ○ bezeichnet).

Nr.	Schmiermaterial	Verwendung für	d_{20} nicht über	E_{20}	Flammpunkt (° C.) nicht unter	Stockpunkt (° C.) nicht über	Neutralisationszahl nicht über	Asphaltnicht über %	Ashenicht über %	Bemerkungen
1	Achsenöl (s. auch Tabelle 79, Nr. 3 u. 4)	Achsenlager der Eisenbahn-, Kleinbahn- und Straßenbahnwagen u. ä.	1,150, bei reinem Erdöl 0,950	nicht unter 4, Sommeröl 6—9, Winteröl 4,5—7, Einheitsöl 6—7	145	Sommer 0, Winter —12	1,4	2	0,2	Erdöl, Mischöl, Steinkohlen- oder Braunkohlenschmieröl oder Rückstandsöl. — ○ Bei 0° keine Ausscheidungen. Feste Fremdstoffe nicht über 0,01%. Für schwere Gießwagen empfiehlt sich die Verwendung von schwerem Lageröl oder Zylinderöl.
2	Vulkanöle	Lager untergeordneter Art	1,200	4—8	etwa 140	wie 1	1,4	5	—	Mischöl, Steinkohlen- und Braunkohlenschmieröl und Rückstandsöl. — Wasser nicht über 0,5%.
3	Drahtseile (s. auch Tabelle 88, S. 388, Nr. 8)	Einfetten von Drahtseilen für Bergwerks- und Schifffahrtsbetriebe, Hochofen- (Gicht-) und sonstige Aufzüge, Kräne und Seilbahnen jeder Art	1,200	5—10	140	Sommer 0, Winter —5	1,0	—	—	Mischöl, Steinkohlen- und Braunkohlenschmieröl. — ○ Gehalt an Harz und harzähnlichen Stoffen: dem jeweiligen Zweck entsprechend. — ○ Bei 0° dürfen sich keine Ausscheidungen zeigen. ○ Feste Fremdstoffe nicht über 0,01%
4	Pumpenmaschinenöl (Vorschlag des deutschen Reedervereins)	Pumpenmaschinen auf Seeschiffen	—	Für mittlere Kolbenpumpen: 3 120 10	1 0,5 0,1	—	—	—	—	Erdöl, Mischöl oder gefettetes Öl. Für Pumpen mit geringeren Leistungen Zusatz von Steinkohlen- oder Braunkohlenschmieröl erlaubt.
			—	Für größere Motorpumpen: 4—8 175 10	0,6 — —	—	—	—	—	
			—	Sonderklasse: 12—15 — —	— — —	—	—	—	—	

Tabelle 76. Anforderungen an helle Schmieröle. Nach den Vorschriften 1928; Raff., Raffinat; Dest., Destilat.
(Die nach den Richtlinien nur „erwünschten“ Untersuchungen sind mit (*) bezeichnet.)

Schmier- mittel	Verwendung für	d_{40} nicht über	η (bei 50°C)	Plum- punkt (50°C) min- destens	Stoß- punkt nicht über	Neutral- wertzahl	Asche- gehalt	Harz- gehalt	Wasser- gehalt	Verfärbung nach 24 Stdn. bei 50°C	Bemerkungen
1 Spindel- schmier- öl	Schneelanfänger, leicht- betriebsfähige Maschinen- teile, Präzisions- maschinen, Textil-, Papier-, Druckerei- maschinen, Pflast- werkzeuge und Bohrhammer	0,910	2,5 (20)	130	5	Raff. 0,1 Dest. 1,0	0,05	Raff. 0, Dest. nicht über 0,05	0,1	0,01	Raff. oder Dest. gehalt an pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten: 0 o.
2 Öl für Repa- ratur- schmier- mittel und Uhr- werke	Uhrenwerke, Indus- tellen, Medizinal- Nähmaschinen, Büro- maschinen, Magnet- apparate für Auto- mobile u. dgl.	0,910	nicht unter 3,5 (20)	140	15	Raff. 0,05, gefehl. Öl 0,5	0,01	0	0,1	0,01	Raff. oder gefettetes Öl. — Verwendung von reinem Kieselöl empfiehlt sich nicht, da es im Laufe der Zeit verfliekt. Zweckmäßig wird es mit einem gut raff. Erdöl angereicherter Viscosität ge- mischt. Zum Konservieren von Leibern und Pflanz- mittelwerkzeugen verwendet man reines Vaselin.
3 Teilsch- mier- mittel für Anno- niak- betrieb	Bei kleineren Kom- pressoren bis 50000 kcal/h Leistung: Lager, Stopfbuchsen und Zylinder; bei größeren Kompres- soren nur Stopfbuch- sen u. Zylinder. Lager- schmierung s. Nr. 10	0,910	4—12 (20)	145 (160 bis 180 bei sog. „trock- nen“ Betrieb)	20	0,2	0,02	0	0,1	0,01	Raff. — Gehalt an pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten: 0. Die auffallend ruhige Färbung wird oft künst- lich erzeugt und ist für die Güte des Öles be- deutend. Die Anlieferung hat nur in eisernen Fässern, die Lagerung nur in spundvollen eisernen Fässern oder in luftdicht verschlossenen eisernen Behältern zu erfolgen.
4 Eis- schmier- mittel für Kohlen- säure- betrieb	Zylinder und Stopfbuchsen	0,910	6—12 (20)	145 (bei „trock- nen“ Betrieb 160 bis 180)	15	0,2	0,02	0	0	0,01	Raff. — Gehalt an pflanzl. und tier. Öl und Fetten bis 3 %. — Im allgemeinen wird für CO ₂ - Kompressoren eben. reines Glycerin (spez. Gew. bei $20^\circ = 1,26$) zur Schmierung von Zylindern und Stopfbuchsen verwendet. Bei kleineren Kom- pressoren bis 50000 kcal/h Leistung kann Öl 4 evtl. auch zur Lagerung benutzt wer- den. Für SO ₂ -Betrieb sind Angaben über die Schmierung vom Erbauer anzufordern. Liefe- rung und Lagerung s. Öl 3.
5 Auto- matenöl (Bohr- u. Kühöl)	Automaten und Revolverbanko	0,950	2—5 (30)	140	0	Raff. 0,6, Dest. 1,0, gefehl. 5,0	—	Raff. 0, Dest. nicht über 0,05	0,1	0,01	Raff., Dest. oder gefettetes Öl. — Gehalt an freier Säure und freiem Alkali möglichst 0. Zusatz von Terebinthol nicht statthaft. — Mit Wasser mischbares Bohrl s. Tab. 92, S. 399, Nr. 2.
6 Tafelöl	Stichtaschen, etc.	0,950	19—20 (20)	160	20	0,3	0,02	0	0,1	—	—

Mineralschmieröle.

Tabelle 77. Anforderungen an Schmier
Nach den Richtlinien 1928 (Untersuchungen

Nr.	Schmier- material	Verwendung für	d_{20} höch- stens	E_{50}	Flammpunkt (o. i.) mindestens ° C	Stock- punkt nicht über ° C	Neutralli- sations- zahl höchstens
1	Automobil- motoren-, Kleingas- maschinenöl	Zylinder, Stopf- buchsen, Kolben- stangen, Kolben- bolzen, Kurbel- wellen- und Nok- kenwellenlager sowie Steuerungs- organe von Ver- brennungs- maschinen aller Art	0,970	3,5—8	180	Sommer + 5, Winter — 5	Raff. 0,2, gefettet 5,0
2	Großgas- maschinenöl	Gaszylinder, Stopfbuchsen, Kolbenstangen, Eintrittsventile und Umlauf- schmierung	0,950	4,5—15, s. Bem.	180	Sommer + 5, Winter 0	Raff. 0,4, Dest. 1,0, gefettet 5,0
3	Diesel- motoren- zylinderöl	Zylinder, Stopf- buchsen und Kolbenstangen	0,950	minde- stens 4	175, s. Be- merk.	Sommer + 5, Winter — 5	Raff. 0,6, Dest. 2,0, gefettet 5,0
4	Flug- motorenöl	Alle heißen Schmierstellen in Flugzeug-, Luft- schiffs- und Auto- mobilmotoren	0,950	minde- stens 7	185	nach Ver- einbarung	Raff. 0,2, gefettet 3,0

öle für Explosionsmotoren.
die nur „erwünscht“ sind, sind mit ○ bezeichnet).

Hart- asphalt	Asche	Wasser	○ Feste Fremd- stoffe	Bemerkungen
%	höch- stens %	höch- stens %	höch- stens %	
0	0,02	0,1	0,01	Raff. oder gefettetes Öl. — Reichswehr, Reichs- post und BVG gestatten Gehalt an verseifbaren Ölen und Fetten bis 5%. Bauart und Betriebs- zustand der Motoren bedingen teilweise Öle mit höherer Viscosität. Viscosität nicht zu hoch wählen. — Für Stopfbuchsen und Zylinder der Luftpumpen bei Zweitaktmaschinen Öle 8 und 9 der Tabelle 76. — Stopfbuchsen der Zentrifugal- wasserpumpen, Ventilatorlager, Federbolzen usw. mit Staufferfett geschmiert. Besondere Sorgfalt bei Schmierung der Blattfedern (z. B. Fett Nr. 3 der Tabelle 88, S. 388). Für Magnetapparate Öl 2 der Tabelle 76.
Raff. 0, Dest. höchstens 0,05	0,02	0,1	0,01	Raff., Dest. oder gefettetes Öl. — E_{50} für Vier- taktmaschinen 4,5—8,5, für Zweitaktmaschinen 6—8,5, für ganz große Maschinen bis 15. — Neu- bildung von asphaltartigen Stoffen nach 50std. Erhitzen auf 150° nicht über 0,3%, s. S. 333.
Raff. 0, Dest. höchstens 0,05, gefettet 0	0,02	0,1	0,01	Raff., Dest. oder gefettetes Öl. — Für Diesel- motoren mit Kompressor und Einheitsschmie- rung Flammpunkt nicht < 200°. — Für die Luftpumpe der Dieselmotoren Öl Nr. 8 der Tabelle 76.
0	0,02	0,1	0,01	Raff. oder gefettetes Öl. — Reichswehr, Reichs- post und BVG gestatten einen Gehalt an ver- seifbaren Ölen und Fetten bis 5%. — Ver- schiedene Luftverkehrsgesellschaften verlangen nur, daß die Öle für wassergekühlte Flugzeug- motoren guten Automobilmotorenölen entspre- chen, da bei Überlandflügen mit Notlandung in- folge Betriebsstoffmangels das fast überall erhält- liche Automobilmotorenöl ohne besondere Um- stellung der Ölpumpe den Weiterflug ermöglichen kann. Für luftgekühlte Flugmotoren wird wegen der hohen, auch bei höherer Temperatur gleich- bleibenden Viscosität Ricinusöl (1. Pressung) oder geeignetes Ersatzöl verwendet.

Nr.	Schmiermaterial	Verwendung für	d_{20}	E_{50}	Flammpunkt (o. T.) mindestens	Stockpunkt	Neutralisationszahl
			höchstens		° C	nicht über ° C	
5	Getriebeöl für Automobile und Zahnradvorgelege	Differential- und Wechselgetriebe von Personen- und Lastkraftwagen, Getriebe von Luftfahrzeugen (Propellerantrieb) u. Motorbooten, gekapselte Zahnradvorgelege jeder Art sowie leichte und mittlere Schneckengetriebe	0,970	mindestens 4, s. Bem.	175	—	Raff. 0,5, Dest. 2,0, gefettet 5,0, s. Bem.
6	Last- und Pflugmotorenöl	entsprechend wie Öl Nr. 1	0,970	Sommer 8—18, Winter 5—8	180	Sommer + 5, Winter — 5	Raff. 0,5, gefettet 5,0
7	Motorbootöl (Vorschlag der technischen Sportkommission)	Bootsmotoren	0,900 bis 0,940	6,5—8, bei dichtem Gehäuse 4—10	200	—	Raff. 1,0

Tabelle 78. Anforderungen
Nach den Richtlinien 1928 (Bedingungen der Reichsbahn siehe Tabelle 79)

Nr.	Bezeichnung	Verwendung für	Art	d_{20}	E_{100}	Flammpunkt (o. T.)
				höchstens		mindestens ° C
1	Satt- (Naß-) dampfzylinderöl	Zylinder, Stopfbuchsen mit Kolbenstangen, Ventilspindelführung und Schieber bei Dampftemperaturen unter 250°, gemessen am Eintrittsstutzen der Maschine	reines oder gefettetes Erdölprodukt	0,980	2,5—6	240
2	Heißdampfzylinderöl	wie Nr. 1 bei Temperaturen über 250°, gemessen am Eintrittsstutzen der Maschine	wie 1	0,980	3—6	260 bzw. höher, je nach Dampftemperatur; s. Bem.

belle 77, S. 346.

Hart- asphalt %	Asche höch- stens %	Wasser höch- stens %	⊙ Feste Fremd- stoffe höch- stens %	Bemerkungen
Raff. 0, Dest. höchstens 0,2	0,05	0,1	0,01	Raff., Dest., Zylinderöl oder gefettetes Öl. — Viscosität richtet sich nach Zähnezahl, Geschwindigkeit usw. und ist zweckmäßig vom Erbauer zu erfragen. — Reichswehr, Reichspost und BVG gestatten für gefettete Öle eine Säurezahl von höchstens 0,5. Bei ganz dichtem Gehäuse verwende man Öl von $E_{50} = 4-10$, sonst von 10—18. Für Turbinengetriebe: Dampfturbinenöl (s. S. 364). Für Straßenbahnvorlege: Öl Nr. 7 der Tabelle 76.
0	0,05	0,1	0,01	Raff. oder gefettetes Öl. — Reichswehr, Reichspost und BVG gestatten einen Gehalt an pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten bis zu 5%. — Sommeröl E_{100} nicht unter 2.
Raff. 0	0,05	—	—	Gehalt an fetten Ölen 24% (s. auch Nr. 5).

an Dampfzylinderöle.

Untersuchungen, die nur „erwünscht“ sind, sind mit ⊙ bezeichnet).

Neutrali- sations- zahl höchstens	Asphalt höch- stens %	Asche höch- stens %	Wasser höch- stens %	Bemerkungen
1,4, gefettet 5,0	0,5	0,1	0,5	⊙ Gehalt an pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten: je nach Angebot. ⊙ Feste Fremd- stoffe nicht über 0,01%.
1,4, gefettet 5,0	0,1	0,1	0,5	Fette und Fremdstoffe wie bei 1. Flammpunkt kann bis 40° niedriger liegen als die Dampf- temperatur (gemessen am Eintrittsstutzen der Ma- schine). Bei Hoch- und Höchstdruckdampf- maschinen Vorschläge über den Flammpunkt bei den Maschinenfabriken einholen.

Tabelle 79. Lieferbedingungen der Deutschen Reichs-

Nr.	Art des Öles	d_{20}	Flamm- punkt (o. T.) ° C	E bei ° C	Hart- asphalt %	Neutrali- sations- zahl
1	Heißdampfzylinderöl	< 0,95	> 300	> 5 b. 100	< 0,1	< 0,7
2	Naßdampfzylinderöl	< 0,96	> 260	> 3 b. 100	< 0,2	< 0,7
3	Achsenöl (Sommeröl)	< 0,95	> 160	40—60 b. 20, 7—10 b. 50	dgl.	< 2,2
4	Dgl. (Winteröl)	dgl.	> 140	25—50 b. 20, 4,5—8 b. 50	dgl.	< 2,2
5	Helles Maschinenöl	dgl.	> 170	4—5 b. 50	0	< 0,3
6	Schweres Maschinenöl (Sommeröl)	dgl.	> 160	14—15 b. 50	0	—
7	Desgleichen (Winteröl)	dgl.	> 140	10—11 b. 50	0	—
8	Stellwerksöl	dgl.	> 160	12—20 b. 20, 3—4 b. 50	0	< 0,3
9	Motorenzylinderöl	dgl.	> 180	5—6 b. 50	0	< 0,4
10	Kompressorenzylinder- öl, Luftpumpenöl	dgl.	> 200	4—5 b. 50	0	dgl.
11	Turbinenöl	dgl.	> 180	2,5—4 b. 50	0	< 0,3
12	Putzöl	< 0,88	> 65	—	—	—
13	Laternenöl	—	> 65	—	—	Mineral- säure 0
14	Gasöl	< 0,90	> 80	—	—	Kreosot < 2%
15	Dieselmotorentreiböl	—	65—145	—	—	Mineral- säure < 0,3%, ber. als SO ₂ ; Kreosot < 4 Vol.-%
16	Steinkohlenteerheizöl	nicht unter 0,950	65—145	—	—	—
17	Braunkohlenteerheizöl	> 0,835	dgl.	≤ 2,6 b. 20	—	—
18	Mineralheizöl	dgl.	dgl.	dgl.	—	—
19	Härteöl	< 0,950	> 200	2—4 b. 50	—	< 0,4
20	Spindelöl für die Her- stellung von Ölemul- sionen	< 0,940	> 140	< 4 b. 20	—	—

¹ 1932 gültig. In die Grenzwerte sind sämtliche Toleranzen einschließlich der Schalteröle s. Tabelle 63, S. 260. ² Nach dem U-Rohrverfahren (S. 51) min-

bahn für die in ihrem Betrieb verwendeten Öle¹.

Asche %	Wasser %	Noch fließend ² bei °C	Sonstige Eigenschaften
< 0,1	< 0,2	—	a) Kein Bodensatz oder sonstige ungelöste Stoffe. Keine freie Mineralsäure oder freies Alkali. b) Darf im aufsteigenden Licht nicht schwarz erscheinen.
< 0,1	dgl.	—	a) Wie 1a. b) Darf in den bei der Reichsbahn verwendeten Sichtschmierölen nicht emulgieren.
—	dgl.	— 5	a) Wie 1a. b) Kein Verdickungsmittel.
—	dgl.	— 20	Dgl.
< 0,02	< 0,05	0, bei Verwendung im Freien —10	a) Wie 1a. b) Helles, durchscheinendes, reines Erdöl-erzeugnis. Zum Schmiern der nicht unter Dampf gehenden Teile schnellaufender Maschinen.
dgl.	dgl.	— 5	a) Wie 1a. b) Helles, durchscheinendes, reines Erdöl-erzeugnis.
dgl.	dgl.	— 20	Wie 6.
dgl.	< 0,2	— 20	a) Wie 1a. b) Reines Erdöl-erzeugnis.
dgl.	< 0,05	0	a) Wie 1a. b) Helles, durchscheinendes, reines Erdöl-erzeugnis.
dgl.	dgl.	0	Dgl.
dgl.	< 0,2	0	a) Wie 9. b) Darf, im Verhältnis 2 : 1 mit destilliertem Wasser von 100° gemischt, nach 10 Minuten langem Dampfblasen nicht emulgieren.
—	< 0,2	—	a) Reines Erdöl-erzeugnis, frei von Kresolen und ungelösten Stoffen. b) Öle und Ölrückstände leicht lösend, Lack- und Farbanstriche nicht angreifend und nach dem Verdunsten keinen schmierigen Rückstand hinterlassend. Schwacher, nicht unangenehmer Geruch.
—	—	—	Gereinigtes Erdöldestillat, dem gereinigtes Fettöl beigemischt sein darf. Zusammensetzung im Angebot angeben. Mit heller Flamme ohne Geruch und Rußbildung brennend. Nach 6 std. Brennen in der Handsignal- laterne Flammenhöhe höchstens 3 mm sinkend. Flamme bei Windstärke 10 m/sec und den Bewegungen des Verschiebebetriebes nicht erlöschend.
—	—	—	Frei von Bodensatz und Wasser. 100 kg Öl müssen mindestens 50 ccm Gas von mindestens 11 HK Licht- stärke bei stündlichem Verbrauch von 35 l ergeben.
< 0,05	< 0,5	0	Unterer Heizwert > 9700 cal/g. Bei Engler-Destillation Siedebeginn 160—260°, bis 300° ≥ 60% Destillat. Ver- kokungsrückstand im Muckchen Tiegel < 2%.
—	< 0,5	0	a) Unterer Heizwert > 8600 cal/g. b) Bis 270° > 13% Destillat. c) Verkokungsrückstand im Muckchen Tiegel 4%. d) Bei Erwärmen auf 60° und Abkühlen auf 40° dürfen sich nur Spuren ungelöster Körper ausscheiden.
—	dgl.	dgl.	a) Unterer Heizwert > 9000 cal/g. b) Wie 16c.
—	dgl.	dgl.	a) Unterer Heizwert > 10000 cal/g. b) Wie 16c.
—	—	—	a) Reines Erdöl- oder Schieferölerzeugnis. b) Wie 1a.
—	—	—	Frei von Bodensatz und sonstigen ungelösten Stoffen.

unvermeidbaren Prüffehler eingerechnet. Bedingungen für Transformatoren- und destens 10 mm Aufstieg in 1 min.

Tabelle 80. Amerikanische Liefer.

Bezeichnung	Verwendung für	Cleveland		Viscosität (Saybolt-sec)
		Flamm- punkt minde- stens °C	Brenn- punkt minde- stens °C	
Klasse A, B, C, D	extra leicht	157	179	135—165
	leicht	163	185	180—220
	mittel	168	193	270—330
	schwer	174	199	360—440
	extra schwer	179	204	450—550
Klasse D	ultra schwer	182	210	55— 65
	Traktor	193	221	75— 85
	Traktor schwer	199	227	90—100
	Motor cycle	204	232	110—120
Achsenöl	Lokomotiven und Eisen- bahnwagen	149	—	65— 75
Dieselmotoren- Schmieröl	Dieselmotoren	182	—	55— 65
Mineral- Dampfzylinderöl I	Dampfzylinder (Maschinen ohne Kondensation)	246	—	135—165
Mineral- Dampfzylinderöl II		274	—	180—220
Compound- Dampfzylinderöl	Dampfzylinder (Maschinen ohne Kondensation)	246	—	120—150
Transmissionsöl	Getriebe und Lager (Differential-, Schnecken-, Kurbelgetriebe und damit in Verbindung stehende Rollen- und Kugellager)	—	—	135—165

bei 37,8° C (100° F)

bei 98,9° C (210° F)

¹ Auszug aus Technical Paper 323 B, U. S. Government Master Specification

bedingungen für Schmieröle¹.

Farbe (Union-Colorimeter) nicht dunkler als Nr.	Fließpunkt höchstens ° C	Neutralisationszahl höchstens	Korrosionsprüfung	Prüfung auf Emulgierbarkeit (s. Z. 368)	Demulgierbarkeit nach Herschel (s. S. 367)	Verkokungs-rückstand höchstens %	Precipitation Nr. (Hartasphalt) höchstens	Sonstige Anforderungen	
7	1,7	Klasse C: 0,1 Klasse D: 0,3	Ein blankes Kupferblech (13 × 76 mm) darf nach 3stündiger Erhitzung mit dem Öl auf 100° keine Verfärbung oder Flecke zeigen.	Klasse B mit n-NaOH, Klasse C mit H ₂ O, n-NaOH u. 1proz. Salzlösung nicht emulgierend (Prüfung bei 54°)	Klasse B und C höchstens 300 (bei 54°)	Klasse C und D	0,10	—	Klasse A: frei von Mineralsäure. Klasse A-D: reine raffinierte Erdölprodukte; Harz, Fett, Seife abwesend.
7	1,7						0,20	—	
7 ^{1/2}	4,4						0,45	—	
8	7,2						0,55	—	
8	10						0,70	—	
5	10						0,80	—	
6	10						1,50	—	
7	10						1,75	—	
8	10						2,00	—	
—	7,2						—	—	
—	7,2	0,3	—	mit H ₂ O nicht emulgierend (Prüfung bei 82°)	—	—	0,80	—	Reines raffiniertes Erdölprodukt
—	15,6	—	—	—	—	—	4,5	0,5	dgl.
—	15,6	—	—	—	—	—	4,5	0,5	dgl.
—	15,6	0,8	—	—	—	—	—	0,5	Fettgehalt: 5—7%
—	—	—	—	—	—	—	—	—	Reines Erdölprodukt, frei von Füllstoffen, Asche nicht über 0,2%

for Lubricants and liquid Fuels. Washington 1927.

Tabelle 8L. Russische Normen für Schmieröle I¹.

Bezeichnung	Vermendung für	d_n	Flamm- punkt nach Brenken nicht unter ° C	Stock- punkt nicht über ° C	F_{50}	Na- fron- probe nicht über Nr.	Be- merkungen
Spindölöle: Vocelte „L“	Spindeln und drehbare Maschinen der Baum- voll- bzw. Wollindustrie	0,865—0,875	120 (P.-M.)	—	1,3—4,4	1	—
Vocelte „T“	Selbstfaktoren-Spindeln	0,870—0,885	130 (P.-M.)	—	1,5—1,7	1	—
Spindöl 2	Selbstfaktoren-Spindeln	0,880—0,895	165	—20	2,0—2,2	3	—
Spindöl z	Flachspindeln, Webstühle, Maschinen der Baumwoll- und Wollindustrie	0,885—0,905	170	—15	2,8—3,2	—	—
Maschinenöle: Maschinenöl „L“	Maschinen und Lager mit mittlerer Belastung, mit Zapfenlagern und mit höherer Touren- zahl (Transmissionslager kleiner und mittlerer Webstühle, Drehbänke und sonstige Lager)	0,890—0,905	180	—10	4,0—4,5	3	—
Maschinenöl 2	Zapfenlager diverser Maschinen und Lager mit mittlerer Tourenzahl	0,890—0,915	190	—8	5,5—6,5	3	—
Maschinenöl „T“	Lager der Dampfmaschinen und Hauptwellen, Maschinen und Lager mit starker Belastung und kleiner bzw. mittlerer Tourenzahl, Lager jeglicher Maschinen im Falle starker Er- wärmung	0,895—0,918	200	—5	7,0—8,2	3	—
Separatorenöl „L“	Lager leichter Separatoren	0,870—0,885	135	—	1,5—1,8	—	—
Separatorenöl „T“	Lager schwerer Separatoren	0,880—0,900	165	—	2,2—2,5	—	—
Nähmaschinenöl	Näh-, Strick- und Trikotagenmaschinen	0,865—0,890	150	—	1,5—1,8	—	wasserhell
Voltaöl „L“	Lager kleiner und mittlerer Dynamomaschinen und Elektromotoren mit einer Tourenzahl von 100 und mehr pro Minute	0,885—0,905	175	—15	3,0—3,3	2	—
Fugs	Lager schwerer Zentrifugen in der Zucker-, Chem., Farben- und sonstigen Industrie	0,890—0,920	220	—	etwa 12	3	—

Schiffsöl „L“	Lager und bewegte Teile von Fluß- und Seedampfermaschinen, deren geschützte Teile mit Wasser und sonstigen Beimengungen in Berührung kommen	205	0,915—0,922	—	8,0—8,5	—
Schiffsöl „T“	Lager von Fluß- und Seedampfermaschinen, deren geschützte Teile mit Wasser in Berührung kommen	215	0,918—0,925	—	9,5—10,5	—
Schmieröle für Verbrennungskraftmaschinen: Motorenöl „L“	Zylinder und reibende Teile wenig belasteter Rohöl- und Petroleumkraftmaschinen (nicht für Dieselmotoren)	180	0,890—0,905	—10	3,3—3,8	2
Motorenöl „M“	Zylinder ortsfester Verbrennungsmaschinen (Dieselmotoren) jeder Belastung, Petroleum-, Gasgeneratoren, Seefahrzeuge jeder Stärke	200	0,890—0,910	—8	6,0—6,5	2
Motorenöl „T“	Zylinder und reibende Teile von mittleren und großen neu instandgesetzten Motoren, für schnelllaufende Schiffsmotoren sowie Diesel- und Kompressionsmotoren, für stark abgenutzte (undichte) Explosionsmotoren	210	0,895—0,920	—5	8,2—8,7	3
Autol „L“	Zylinder und reibende Teile von Automobilen und Traktoren (Winter)	200	0,890—0,915	—8	6,0—6,5	2
Autol „M“	Zylinder und reibende Teile von mittelstarken Automobilen und Traktoren (im Sommer), Motorräder (im Winter)	220	0,890—0,920	—	E_{100} 1,8—2,2	3
Autol „T“	Zylinder und reibende Teile starker und stark belasteter (abgenutzter) Automobile und Traktoren, für Motorräder (im Sommer)	245	0,895—0,920	—	E_{100} 2,4—2,7	—
Kompressorenöle: Kompressorenöl „L“	Luftkompressorzylinder verschiedener Konstruktion, welche mit Preßluft arbeiten, und Gebläsenzylinder (Gebläsemaschinen)	200	0,895—0,910	—8	E_{80} 6,0—6,5	2
Kompressorenöl „M“	Wie bei Kompressorenöl „L“	220	0,895—0,920	—	E_{100} 1,7—2,0	3

¹ Nach J. Diestenfeld: Petroleum 24, 763 (1928). ² Bei Diestenfeld infolge eines Druckfehlers „nicht unter“.

³ Muß vermutlich 0,05 heißen.

erfüllt werden. Öle von geringerer Viscosität haben zähflüssigeren Ölen gegenüber den Vorzug kleinerer Reibungsverluste, schnellerer Wasserabscheidung und Wärmeübertragung in den Lagern und im Kühler. Man benutzt daher meist Öle mit E_{50} 2,5—4 (vgl. Tabelle 86).

Tabelle 86. Anforderungen

	Spez. Gew.	Viscosität E_{50}	Flammpunkt o. T. °C	Stockpunkt °C	
Richtlinien, 5. Aufl.	höchstens 0,930 (20°)	2,5—5	mindestens 180	nicht über + 5	
Vereinigung der Elek- trizitätswerke ²	höchstens 0,930 (20°)	2,5—6,5	mindestens 180	—	
Allgemeine Elektrizitäts- gesellschaft	0,85—0,92 (20°)	für direkt gekuppelte Turbinen 2,5—4 (bei > 180 20° 12—20) für Getriebeturbinen 5,0—6,5 > 160 (P.-M.)		unter — 5	
Brown, Boveri & Co.	höchstens 0,93 (20°)	3,5—5,34 (vgl. S. 366)	> 170	—	
Naphthalin-Syndikat der UdSSR.	Öl „L“	0,885—0,905 (15°)	2,9—3,2	mindestens 175	nicht über — 15
	Öl „M“	0,890—0,910 (15°)	4,0—4,5	mindestens 180	nicht über — 10
	Öl „T“	0,890—0,915 (15°)	6,0—6,5	mindestens 190	nicht über — 10

¹ Lieferbedingungen der Deutschen Reichsbahn s. Tabelle 79, S. 350, der Verlag der VDEW, Berlin 1930. ² Alterungsprüfung s. S. 366.

Zur Schmierung von Getriebeturbinen, in deren Zahnradübersetzungen hohe Drücke auftreten, sind diese Öle zu dünnflüssig. Nach den Erfahrungen der AEG-Turbinenfabrik (Privatmitt.) haben sich für derartige

Maschinen Öle mit einer mittleren Viscosität (E_{50} 5,0—6,5, s. Tabelle 86) zur einheitlichen Schmierung von Lager und Getriebe gut bewährt. Thomson (l. c.) empfiehlt dagegen für Lager und Getriebe getrennte Schmier-systeme und die Verwendung eines besonderen Getriebeöles. Die für die

an Dampfturbinenöle¹.

Neutralisations-zahl	Asche %	Asphalt	Ver-teerungs-zahl %	Bemerkungen
höchstens 0,2	höchstens 0,01	0	höchstens 0,2, bestimmt nach S. 366	Raffinat, frei von fettem Öl; H_2O höchstens 0,1%, feste Fremdstoffe höchstens 0,01%. Für Turbinen-getriebe verwendet man je nach Umdrehungszahl Öle mit höherer Viscosität.
Ver-seifungs-zahl höchstens 0,15	höchstens 0,01	0	s. Bem.	Raffinat, H_2O höchstens 0,01%, feste Fremdstoffe 0, neutral. In konz. H_2SO_4 löslich höchstens 12 Vol.-%. Nach Baader (s. S. 275) gealtert, keine VZ. > 0,3.
höchstens 0,10	< 0,01	0	höchstens 0,3	Raffinat, frei von Mineralsäure, fettem Öl und Harz, keine Verharzung, kein Emulgieren und Schäumen.
höchstens 0,10	höchstens 0,01	0	s. Bem.	Brennpunkt nicht unter 210°; frei von fettem Öl, darf weder im Anlieferungs-zustande, noch nach Alterung ³ mit Wasser oder 1%iger Sodalösung emulgieren. Nach der Alterung Neutralisationszahl nicht über 0,3, Verseifungszahl nicht über 1,5, Schlamm 0.
unter 0,14	höchstens 0,02	—	—	Frei von Wasser, freier Mineralsäure und festen Fremdstoffen; nach Conradson nicht emulgierend.
unter 0,14	höchstens 0,02	—	—	Wie Öl „L“.
unter 0,14	höchstens 0,02	—	—	Wie Öl „L“.

USA.-Regierung s. Tabelle 80, S. 352, Klasse B und C. ² Die Ölbewirtschaftung,

Getriebebeschmierung erforderliche höhere Viscosität des Schmieröls läßt sich auch unter Beibehaltung eines gemeinsamen Schmier-systems dadurch erreichen, daß das umlaufende Öl vor seinem Eintritt in das Getriebe

abgekühlt wird¹. Die Firma BBC stellt deshalb an Turbinenöl hinsichtlich der Viscosität folgende Anforderungen:

V_k bei 20° nicht über 250 Centistokes, entsprechend	33	Englergraden,
V_k „ 50° 25—40 „ „	3,46—5,34	„
V_k „ 80° nicht unter 7 „ „	1,57	„

3. Prüfung.

Zur Beurteilung von Dampfturbinenölen sind, abgesehen von spez. Gew., Viscosität, Flamm- und Stockpunkt, der Reinheitsgrad, die chemische Veränderlichkeit und Emulgierbarkeit des Öles heranzuziehen. Es ist daher stets festzustellen, ob und gegebenenfalls in welchen Mengen das Öl Wasser, mechanische Verunreinigungen, Säure, fettes Öl und Seife enthält. (Hierüber vgl. S. 109f.) Bei hohem Aschengehalt ist die Asche qualitativ näher zu untersuchen, da sie nicht nur von Seife, sondern auch von sehr fein suspendierter Bleicherde herrühren kann. Die Bestimmung des benzin-unlöslichen Asphalts erübrigt sich bei hellen Raffinaten.

a) Prüfung auf Alterungsneigung.

α) Die Verteerungszahl wird als Maß der Alterungsneigung bei Turbinenölen nach der für Transformatorenöle vorgeschriebenen Arbeitsweise (s. S. 269) bestimmt. Nur für die Erhitzung des Öles gilt folgende abweichende Vorschrift²:

50 g Öl werden in einem enghalsigen Jenaer Normal-Erlenmeyerkolben von 200 ccm ohne Durchleiten von Sauerstoff 50 h ununterbrochen auf 120° erhitzt.

In neuerer Zeit wird die Alterungsneigung der Turbinenöle auch häufig nach der Methode von Baader (S. 275) bestimmt.

Baader hält neben der Neutralisationszahl die Verseifungszahl für den geeignetsten Maßstab zur Feststellung der im Betriebe vor sich gehenden Ölveränderungen, da erst durch die Verseifungszahl die Gesamtmenge der entstehenden sauren Produkte erfaßt wird (s. aber auch S. 278).

Nach den Vorschriften der Vereinigung der Elektrizitätswerke³ soll die Verseifungszahl ungebrauchter Dampfturbinenöle nicht über 0,15 liegen; bei gebrauchten Turbinenölen sind Neutralisationszahl bis 3,0 und Verseifungszahl bis 6,0 zulässig. Bei Überschreitung dieser Grenzen sind Turbinenöle von der weiteren Verwendung auszuschließen bzw. zu regenerieren.

β) Alterungsprüfung der A.-G. Brown, Boveri & Co.⁴:

In einem Becherglase von 400 ccm Inhalt, hohe Form, aus Pyrexglas, werden 200 ccm Öl in einem mit Temperaturregler versehenen Ölbad 3 Tage lang auf 110° erhitzt. Als Katalysator dient ein sorgfältig gereinigtes und mit Schlammkreide poliertes, aber nicht mit Chemikalien behandeltes Kupferblech (40 × 70 × 1 mm). Das erhitzte Öl wird nach 24std. Stehen bei Zimmertemperatur filtriert, der Schlamm auf dem Filter mit Leichtbenzin ausgewaschen, in Chloroform gelöst und nach Verdampfen des Lösungsmittels gewogen. Das filtrierte Öl wird zur

¹ Patent von Brown, Boveri & Co. (BBC). Elektrotechn. Ztschr. 1913, 264.

² Schwarz u. Marcussön: Petroleum 18, 741 (1922); vgl. „Richtlinien“, 5. Aufl., S. 82.

³ Die Ölbewirtschaftung; Betriebsanweisung für die Prüfung, Überwachung und Pflege der Isolier- und Dampfturbinenöle. Verlag der Vereinigung der Elektrizitätswerke 1930.

⁴ BBC-Mitt. 1929, Heft 2.

Bestimmung von Neutralisationszahl und Verseifungszahl, sowie zur Dampfstrahlprobe (S. 370) verwendet.

γ) Gute Übereinstimmung mit Betriebszahlen soll die Alterungsmethode nach C. H. Fellows und H. F. Schneider jr.¹ geben, bei welcher 500 ccm Öl mit Eisendrahtnetz im Glaskolben unter Durchleiten von mit Dampf gesättigtem Sauerstoff (2 Blasen pro sec) im siedenden Wasserbad erhitzt werden. Alle 24 h entnimmt man 10 ccm Öl, bestimmt den Schlamm durch Zentrifugieren und ermittelt die Neutralisationszahl des klaren Öles.

b) Prüfung auf Emulgierbarkeit.

An Stelle der früher benutzten Schüttelproben, welche nicht genügend reproduzierbare Ergebnisse lieferten, werden neuerdings meist die nachstehend angeführten amerikanischen Prüfungsverfahren verwendet. Ihr Wert für die Beurteilung von Turbinenölen wird jedoch von manchen Seiten bestritten, weil das Verhalten des ungebrauchten Öles keinen Rückschluß auf die Neigung des im Betriebe „gealterten“ Öles zum Emulgieren gestatte, die im wesentlichen von dem Grade der chemischen Veränderung des Öles abhängig sei. Rogers und Miller² haben daher vorgeschlagen, die „Stabilität“ des Turbinenöls nach künstlicher Alterung (mit feuchtem Sauerstoff bei 100° in Gegenwart von Eisen) durch Bestimmung des Säuregehaltes und der Demulgierbarkeit zu prüfen. Auch Brown, Boveri & Co. schreiben eine Emulgierprobe (Dampfstrahlprobe, s. u.) nicht nur für das frische, sondern auch für das nach obiger Vorschrift bei 110° gealterte Öl vor.

α) Die Demulgierungsprobe von Herschel, das amtliche Prüfungsverfahren in USA.³, besteht in einem mechanischen Verrühren des Öles mit Wasser unter den nachstehend angeführten Bedingungen (Abb. 150) und Messung der Entmischungsgeschwindigkeit⁴. Leichte und mittelschwere Öle (bis 330 Saybolt-sec bei 100° F = 9 E bei 38° C) werden der Prüfung bei 130° F (54,4° C), schwerere Öle bei 180° F (82,2° C) unterworfen.

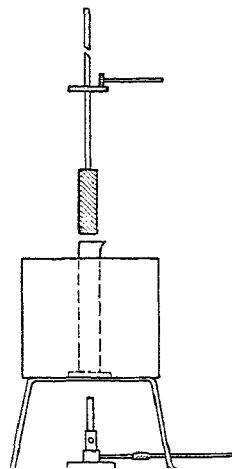


Abb. 150. App zur Demulgierungsprobe nach Herschel.

Ein graduierter Glaszylinder von 100 ccm Inhalt und 28 mm l. W. wird mit 53 ccm destilliertem Wasser und 27 ccm Öl beschickt und im Wasserbade, in welches er mindestens bis zur 85-cm-Marke eintauchen soll, auf 54° C (bzw. 82° C) erwärmt. Dann wird der Inhalt des Zylinders mittels eines ruderartigen Rührers — einer mit einem Metallstabe verbundenen Kupferplatte (120 × 20 × 1,5 mm) — mit 1500 Umdrehungen/min 5 min lang durchgemischt (wobei der Rührer 6 mm Abstand vom Boden des Zylinders wahren soll). Nach Herausnahme des Rührers, bei welcher Verluste an Emulsion zu vermeiden sind, ist die Badtemperatur konstant auf 54° (bzw. 82°) zu halten und die sich ausscheidende, klare Ölschicht an der Trennungsoberfläche zwischen Öl und Emulsion von Minute zu Minute abzulesen.

¹ C. H. Fellows u. H. F. Schneider jr.: Power 75, 49 (1932).

² Rogers u. Miller: Ind. engin. Chem. 19, 308 (1927).

³ Techn. Paper 323 B, S. 10, 11, 84.

⁴ Unter „Demulgieren“ ist das Zerfallen einer Emulsion in ihre Bestandteile, unter „Demulsibilität“ oder „Demulgierbarkeit“ — nach Conradson — der Widerstand eines Öls gegen das Emulgieren zu verstehen.

Normalerweise steigt die Geschwindigkeit, mit der das Öl sich ausscheidet, bis zu einem Höchstwerte an, um dann wieder abzunehmen. Man berechnet die Absatzgeschwindigkeit in cem/h, indem man die jeweils abgesetzte Ölmenge mit 60 multipliziert und das Produkt durch die seit Beendigung des Rührens bis zur Ab-

lesung verfllossene Minutenzahl dividiert. Der hierbei erreichte Höchstwert ist die Demulgierungszahl.

Falls die Abscheidung innerhalb 1 h keinen Höchstwert erreicht, wird die Anzahl der tatsächlich in 1 h abgeschiedenen cem Öl als Demulgierungszahl angenommen.

Beispiel (abgekürzt):

Minuten nach Beendigung des Rührens	Abgeschie- denes Öl cem	Stündliche Abscheidung cem
0	0	—
5	3	36
12	13	65
15	17	68
20	19	57

Demulgierungszahl: 68.

Der gleiche Apparat dient in USA. auch zur qualitativen Bestimmung der Emulgierbarkeit von Ölen. Die Arbeitsweise weicht nur in folgenden Punkten von der geschilderten ab:

Der Zylinder wird mit 40 cem der emulgierenden Flüssigkeit (je nach den besonderen Bedingungen, z. B. destilliertem Wasser, 1%iger Kochsalzlösung oder n-Natronlauge) und 40 cem des zu prüfenden Öles beschickt und nach Beendigung des Rührens bei 54° (bzw. 82°) und Entfernung des Rührers der Inhalt des Zylinders eine vorgeschriebene Zeit lang (in der Regel 1/2 oder 1 h) auf gleicher Temperatur gehalten. Nach Ablauf dieser Zeit darf bei „nicht-emulgierenden“ Ölen¹ keine zusammenhängende Emulsionsschicht mehr vorhanden sein.

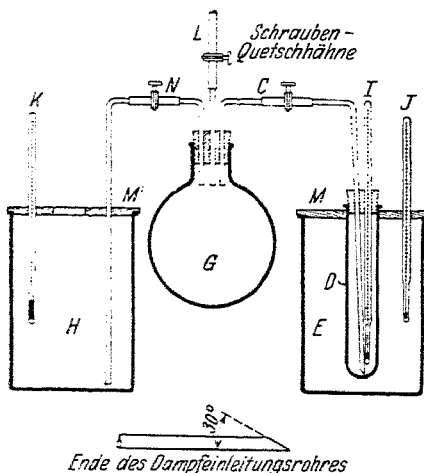


Abb. 151. Apparat zur Bestimmung der Demulgierbarkeit nach Conradson.

β) Die Demulgierungsprobe nach Conradson, auch A.S.T.M.-Dampf-Emulgierungsmethode genannt, hatte sich in den letzten Jahren in Deutschland eingeführt und zählt in der nachstehend geschilderten Modifikation² auch zu den von der Institution of Petroleum Technologists anerkannten englischen Standardmethoden. Jetzt ist sie in Deutschland zur Prüfung von Frischölen wieder fallen gelassen worden³.

Das graduierte, zylindrische Gefäß D (Abb. 151) von 20 cm Länge und 2,5 cm Ø wird mit 20 cem des zu prüfenden Öles beschickt und in das auf 20–25° C

¹ Bei Schiffsmaschinenölen, bei denen, wie erwähnt, eine Emulgierbarkeit mit Seewasser erwünscht ist, wird im Gegenteil verlangt, daß Emulsionen mit destilliertem Wasser bzw. mit 1%iger Kochsalzlösung sich innerhalb 1 h nicht trennen dürfen (Techn. Paper 323 B, S. 16).

² A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 107; I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 75. 1929.

³ „Dauerversuche über die Alterung von Dampfturbinenölen im Betrieb“, herausgegeben von der Vereinigung der Elektrizitätswerke E. V., Berlin, und dem Verein Deutscher Eisenhüttenleute, Gemeinschaftsstelle Schmiermittel, Düsseldorf, Sept. 1927; s. auch A. Baader: Elektrizitätswirtschaft. Mitt. VDEW. 1928, Nr. 451, 54.

angewärmte, 3—3,5 l fassende Wasserbad *E*, dessen Temperatur dann nicht mehr kontrolliert wird, eingehängt. Der Zylinder *D* ist durch einen Korken verschlossen, der ein Thermometer trägt. Die zweite Bohrung ist etwas weiter als der äußere Durchmesser des Dampfleitungsrohres *C*, das 2,5 mm l. W. hat, einschließlich des etwa 4—5 cm langen, horizontalen Schenkels 30 cm lang und an seinem unteren Ende schräg (mit 30°) abgeschnitten ist. Vor Beginn des Versuches läßt man den im mindestens 1 l Wasser fassenden Entwickler *G* erzeugten Dampf durch das Rohr *C* ins Freie strömen, bis sich darin kein Kondenswasser mehr zeigt. Dann wird das Rohr in den Zylinder eingeführt und so lange Dampf durch das Öl geleitet, bis der Flüssigkeitsstand im Zylinder 40 cm (± 3 cm) erreicht hat. Dabei ist der Dampfstrom mittels des Quetschhahns so zu regulieren, daß die Öltemperatur sich zwischen 88 und 90,5° C hält.

Bis zum Eintritt dieser Temperatur vergehen gewöhnlich 45—75 sec. Der Flüssigkeitsstand von 40 cm ist meist in 4—6½ min erreicht. Falls sich 20 cm Wasser in weniger als 4 min kondensieren, ist anzunehmen, daß der Dampf Wasser mitgerissen hat oder das Einleitungsrohr nicht lange genug ausgedampft wurde, und der Versuch ist zu wiederholen.

Nach Beendigung des Dampfleitens wird das Rohr herausgenommen, der Zylinder *D* sofort in das zuvor auf 93,5—95° C erwärmte Wasserbad *H* eingehängt und gleichzeitig eine Stoppuhr in Tätigkeit gesetzt. Dann erst wird der Kork nebst Thermometer entfernt. Die Temperatur des Bades *H* ist sorgfältig konstant zu halten — durch Zuführung von Dampf aus Rohr *N* — und die Trennung der Emulsion in Abständen von 30 sec zu beobachten. Die Ablesungen der ausgeschiedenen cm klaren oder trüben Öles erfolgen unter Herausnehmen¹ des Zylinders (höchstens 5 sec) und werden bis zur Abscheidung von 20 cm Öl — jedoch nicht über 20 min hinaus — fortgesetzt.

Falls die Trennungsfläche zwischen Öl- und Emulsionsschicht nicht als scharfe, gerade Linie erscheint, beschränkt man sich auf eine möglichst genaue Schätzung des Ölvolumens (auf 0,5 cm). Ist auch nach 20 min keine deutliche Schichtung eingetreten, aber nur dann, kann man durch 2 sec langes Rühren mit dem Glasstabe versuchen, eine schärfere Trennungslinie zu erreichen².

Die Demulgierbarkeit wird zahlenmäßig durch die Zeit — in USA, in Sekunden, in England in Minuten — ausgedrückt, die bis zur Abscheidung von 20 cm Öl vergeht, vom Zeitpunkt der Einführung des Zylinders *D* in das Bad *H* an gerechnet. Öle, die hierzu mehr als 20 min beanspruchen, erhalten die Demulgierungszahl 1200 plus bzw. 20 plus.

In Deutschland wird das Conradsonsche Prüfungsverfahren sowohl in seiner ursprünglichen Form³ als auch mit gewissen Abänderungen benutzt, deren wichtigste auf den Vorschlag Holdes zurückgeht⁴, den Ausfall der Prüfung nach der Höhe der Emulsionsschicht zu beurteilen.

¹ Nur nach der I.P.T.-Vorschrift. Nach der neuen A.S.T.M.-Vorschrift im Gegenteil „ohne Herausnehmen“.

² Der letzte Satz gilt nur nach der I.P.T.-Vorschrift; in der neuen A.S.T.M.-Vorschrift ist er gestrichen.

³ Conradson: Proceed. Amer. Soc. Testing Materials 16, II, 273 (1916).

⁴ Holde: Petroleum 18, 856 (1922).

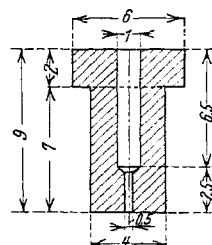


Abb. 152. Austrittsdüse am Dampferzeuger.

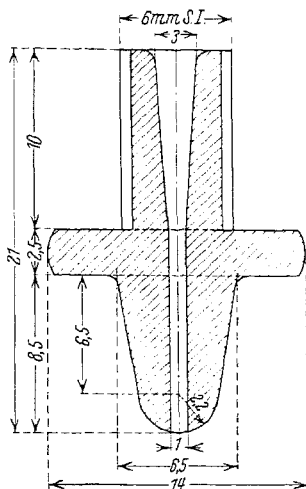


Abb. 153. Enddüse am Dampfleitungsrohr.

Wandstärke und aus diesem durch eine zweite Düse (Abb. 153) in die zu emulgierende Flüssigkeit ein. Der Überdruck im Kessel und die erste Düse bestimmen die Dampfmenge, die zweite Düse bestimmt die Intensität des Dampfstrahles.

Die auf Emulgierbarkeit zu prüfenden Flüssigkeiten — je 50 ccm Öl und destilliertes Wasser oder Öl und 1%ige Sodalösung — befinden sich in einem 32 cm langen, graduierten Reagensglase von 36 mm l. W., das in einem siedenden Wasserbade erwärmt wird. Die Enddüse des Dampfleitungsrohres soll höchstens 2 mm vom Boden des Reagensglases entfernt sein. Man leitet 30 min lang Dampf ein, nimmt dann das gradierte Glas aus dem Heizbade heraus und beobachtet in regelmäßigen Zeitabständen die Entmischung der Emulsion. Die Beobachtungen stellt man graphisch dar, indem man gemäß Abb. 154 auf logarithmischem Koordinatenpapier die jeweils abgelesenen Trennungslinien zwischen Emulsionsphase und oberer (öliger) sowie unterer (wässriger) Schicht als Ordinaten, die seit Beendigung des Dampfleitens verflossenen Zeiten als Abszissen einzeichnet.

Abb. 154 zeigt, wie ein frisch angeliefertes Öl (*I*) sich aus Emulsionen mit Wasser (ausgezogene Linien) und mit Sodalösung (strichpunktiert) innerhalb 1 min wieder vollständig abscheidet, während bei dem gleichen Öl nach künstlicher Alterung (*II*) die Trennung etwa 30mal so lange dauert und die Mischung Öl-Sodalösung selbst nach 3 h noch eine konstante kleine Emulsions-Zwischenschicht aufweist.

Über die Beurteilung der Neigung eines Öles zum Emulgieren auf Grund der Messung seiner Grenzflächenspannungen gegen Wasser und wässrige Lösungen s. S. 42. Nach Stäger¹ ist allerdings die Neigung zur Emulsionsbildung nicht immer umgekehrt proportional der Grenzflächenspannung.

II. Wasserturbinenöle.

Bei senkrecht stehenden Wasserturbinen (Francisturbinen) kommt für die Schmierung in erster Linie das Spurlager in Betracht, auf dem das Hauptturbinenrad läuft; weitere Schmierstellen bilden die Führungs- oder Halslager (meist mit Ringschmierung). Bei liegenden Francisturbinen ist auch das Laufrad in der Regel mit Ringschmierlagern versehen. Alle Lager werden, da keine außergewöhnlichen Anforderungen wie bei den Dampfturbinen vorliegen, mit leichtem normalen reinen Mineralmaschinenöl geschmiert und haben gegebenenfalls noch Wasserkühlvorrichtungen (schlangenförmige, von kaltem Wasser durchflossene Röhrchen), damit bei zu starkem Temperaturanstieg Öl und Lager gekühlt werden können. Für die Ölfüllung von Ringschmierlagern und für Lager mit Umlaufschmierung wird hochwertiges, gegen Alterungseinflüsse widerstandsfähiges Öl verwendet. Für die Führungslager wird gewöhnlich ein mittelschweres Öl oder ein weiches Fett benutzt; gelegentlich finden auch mit Wasser geschmierte Gummilager Verwendung. Bei hoher Umlaufgeschwindigkeit der Turbinenwelle soll das Schmieröl für das Halslager möglichst dünnflüssig sein. Zur Schmierung der Citroenräder und Flügelköpfe von Kaplanturbinen soll besonders schwerflüssiges Öl (gefiltertes Zylinderöl) erforderlich sein². In der gleichen Arbeit wird empfohlen, als Drucköl für die hydraulischen Öldruck-Geschwindigkeitsregulatoren der Wasserturbinen ein sehr gutes Mineralölraffinat von tiefem Stockpunkt zu verwenden, das in Berührung mit Luft nicht schäumen darf. Für Regulatoren ohne Windkessel soll das Drucköl etwa 4 \mathcal{E} , für solche

¹ Stäger: Petroleum 26, 673 (1930).

² Motorenbetr. u. Maschinenschmier. 2, Heft 2, 7 (1929); Beilage zu Petroleum 25, Heft 9 (1929).

mit Windkessel etwa 5 *E* bei 50° besitzen. Für die übrigen Teile der Wasserturbinen (Gestänge, Exzenter usw.) werden die bei den kaltgehenden Teilen von Dampfmaschinen benutzten Öle verwendet.

III. Elektrisch behandelte Öle.

Voltolöle oder Voltole sind nach dem Verfahren von A. de Hemptinne¹ durch Einwirkung von Glimmentladungen veränderte mineralische oder fette Öle. Ähnliche Produkte erhält man nach den D.R.P. 463 643 (1924) und 466 813 (1923) der Siemens & Halske A.-G. und dem D.R.P. 516 316 (1927) der I. G. Farbenindustrie A.-G., sowie nach dem Electrion-Verfahren von Decaval & Roegiers². Die Voltolisierung bewirkt (nach Nernst durch Ionenstoß) die Bildung hochmolekularer Polymerisationsprodukte³ und damit eine außerordentlich starke Erhöhung der Viscosität; es wurden Mol.-Gew. bis zu 6000 und Viscositäten bis zu 100 *E* bei 100° erhalten. Die Temperaturempfindlichkeit der Viscosität ist bei den voltolisierten Ölen geringer als bei den unbehandelten Ölen; es lassen sich z. B. Öle herstellen, die dieselbe oder eine noch flachere Viscositätskurve besitzen als fette Öle. Nach Mosser⁴ zeigen die Voltole außerdem niedrige Reibungskoeffizienten, geringen Randwinkel und große Benetzungsfähigkeit. Besonders im Gebiete der halbtrockenen Reibung zeigen die elektrisch behandelten Öle einen hohen Schmierwert.

Das handelsübliche Voltolgeitöl 3 besitzt etwa folgende Daten: $d_{20} = 0,901$, Flammpunkt (o. T.) 175°, Stockpunkt — 6°, SZ. 0,28, VZ. 15, Asche 0%, Oxy-säuren 0.

Zu beachten ist, daß die Voltole im Gebrauch zunächst eine, wenn auch sehr geringe, Entvoltolisierung zeigen⁵.

Die Prüfung der Voltole erstreckt sich auf die vorstehend erwähnten Eigenschaften nach den bekannten Methoden (s. S. 1f.).

Über die Verwendung der Voltole zur Herstellung von Schmierfetten s. S. 380.

IV. Automobilöle.

Die an Automobilöle zu stellenden Anforderungen sind in Tabelle 77, S. 346 angeführt. Das Autoöl muß die Gangwerkteile des Motors und den Zylinder schmieren, den Kolben gegen den Verbrennungsraum abdichten, kühlend auf die bewegten Maschinenteile wirken, rückstandslos verbrennen und sich beim Gebrauch möglichst wenig verändern. Von seinem Reibungskoeffizienten hängt u. a. der Wirkungsgrad des Motors ab; wie Becker⁶ feststellte, ist bei kaltem Motor der Reibungskoeffizient der Viscosität direkt proportional. Die Schmieröle haben beträchtlichen Einfluß auf die Motorleistung, die Abnutzung von Zylinder und Kolben und den Kraftstoff-

¹ D.R.P. 234 543 (1909), 236 294 (1909), 251 591 (1911), Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G. (jetzt Rhenania-Ossag Mineralölwerke A.-G.).

² Chim. et Ind. **25**, Sonder-Nr. 3^{te}, 443 (1931).

³ Eichwald u. Vogel: Ztschr. angew. Chem. **35**, 505 (1922); **36**, 611 (1923).

⁴ Mosser: Schweiz. Verb. f. d. Mat.-Prüf. d. Techn. 1928, Ber. 9.

⁵ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **33**, 232, 234 (1920).

⁶ Becker: Motorwagen **29**, Heft 9 (1926).

verbrauch. Kelling¹ versuchte, mit einem Einzylinder-Viertakt-Vergasermotor und einem Zweitakt-Dieselmotor den Verschleiß und den Einfluß des Schmieröles auf Reibungsverluste und Nutzarbeit festzustellen. Bisher verwendet man meist im Winter ein dünneres, im Sommer ein dickeres Schmieröl, damit dauernd ein genügend dicker Schmierfilm gewährleistet wird; die Entwicklung geht aber nach der Herstellung eines Einheitsöles. Leichtere Öle sind den schwereren in bezug auf Abrieb, Kraftverbrauch, Verkokung, Emulgierbarkeit und Verschlammung überlegen².

Automobil- und Dieselmotorschmieröle sollen keinen zu hohen Gehalt an nicht verdampfbaren und zur Verkokung neigenden Anteilen aufweisen. Deshalb werden solche Öle verwendet, die bei ausreichender Viskosität eine möglichst tiefliegende Siedeskala aufweisen. Im allgemeinen werden Autoöle durch Mischen eines hochsiedenden und eines verhältnismäßig niedrigsiedenden Anteils hergestellt, wobei der Gehalt an letzterem die Ölverdünnung vermindern soll. Um eine Herabsetzung der Viskosität der Öle durch die Ölverdünnung zu verhindern, verwendet man mitunter sog. „vorverdünnte“ Öle (Isovisöle), denen von vornherein 10 % Schwerbenzin oder Petroleum zugesetzt sind.

Unabhängig von seiner Qualität wird das Öl im Betriebe nach zwei Richtungen hin verschlechtert, so daß sich seine Auswechselung nach durchschnittlich je 1500—2000 Fahrkilometern empfiehlt: 1. Durch Eindringen von Staub infolge nicht staubdichten Abschlusses des Kurbelgehäuses oder nicht genügender Filterung der angesaugten Verbrennungsluft, durch Metallfitter aus Verschleiß von Zylindern, Kolben und Kolbenringen sowie des Lagermetalls, durch Ruß aus Verbrennungsrückständen des Kraftstoffes oder mitverbrannten Öles, durch Schwitzwasser u. dgl. tritt bald eine Verschmutzung des Autoöles ein. 2. Eine zweite Art der Ölverschlechterung ist die oben erwähnte Ölverdünnung, die durch Eindringen von Kraftstoffteilen in das Kurbelgehäuse (z. B. infolge schlecht passender Kolbenringe usw.), und zwar besonders bei kaltem Motor (beim Anfahren) und bei Kraftstoffen mit hohem „Siedeschwanz“ (s. S. 196) verursacht wird. Da durch diese Aufnahme von Brennstoffkondensaten der Flammpunkt des Schmieröles bereits nach kurzem Gebrauch stark herabgesetzt wird, ohne daß die Brauchbarkeit des Öles merklich darunter leidet, sind allzu hohe Anforderungen an den Flammpunkt des Frischöles nicht zu stellen, zumal dieser auch, wie S. 328 erwähnt, über die Selbstentzündlichkeit des Schmieröles, die für seine Klopffestigkeit evtl. von Bedeutung wäre, nichts aussagt.

Folgen der Verwendung schlechten Schmieröles sind Auslaufen der Lager infolge unzureichender Schmierung und Glühzündungen infolge Ansammlung von Ölkohle. Eine einwandfreie Erprobung ist, wie beim Kraftstoff, nur auf dem Motorprüfstand oder bei genau kontrollierten Fahrversuchen möglich. Praktische Versuche³ ergaben bei den bekannten Autoölmarken in Ölverbrauch, Motorleistung, Rückstandsbildung sowie Reibungsverlusten bei bestimmter Drehzahl keine nennenswerten Unterschiede.

Alterungsneigung. Durch die in der Kurbelwanne vorhandene Luft, durch katalytisch wirkende Metalle bzw. Metallseifen, welche sich bei der Einwirkung des oxydierten Öles auf die Motorteile bilden, erleidet jedes Autoöl mit der Zeit chemische Veränderungen, die, wie bei Isolier- und Turbinenölen, als „Alterungserscheinungen“ bezeichnet werden. Zur Prüfung der Alterungsneigung schlägt Ehlers⁴ in Anlehnung an die Verteerungszahlmethode folgendes Verfahren vor,

¹ Kelling: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 76, 1099 (1932).

² J. F. McGarry: Petroleum World 29, Nr. 12, 20 (1932).

³ A. Lion: Motoren- u. Maschinenschmier. 3, Nr. 2, 9; Beilage zu Petroleum 26, Heft 7 (1930).

⁴ Ehlers: ebenda 3, Nr. 4, 3; Beilage zu Petroleum 26, Heft 15 (1930).

das nach seinen Erfahrungen gut reproduzierbare und mit den Betriebsergebnissen gut übereinstimmende Resultate gab:

100 g Öl werden in einem Jenaer Erlenneyerkolben von 250 ccm Inhalt unter Einleiten von trockenem Sauerstoff (2 Blasen pro sec) 5 h auf 170° erhitzt. Von dem so behandelten Öl bestimmt man Teerzahl (= Verteerungszahl), Neutralisationszahl, Verseifungszahl und Verkokungszahl (d. h. die in Normalbenzin unlöslichen Schlammstoffe). Bei guten Ölen muß dann die Verkokungszahl noch 0,00 betragen, brauchbare Öle dürfen Verkokungszahl bis 0,05 zeigen; Öle von noch höherer Verkokungszahl sind minderwertig. Die Verteerungszahl (Teerzahl des gealterten Öles) darf bei erstklassigen Ölen nicht über 0,10, bei guten Ölen nicht über 0,20 liegen; Öle mit Verteerungszahl über 0,25 sind minderwertig; auch soll die Differenz zwischen der Teerzahl des frischen und derjenigen des gealterten Öles keinesfalls über 0,12 betragen. Die Neutralisationszahl des gealterten Öles soll nicht über 0,25, seine Verseifungszahl nicht über 1,2 liegen. Bei compoundierten Autoölen ist vor der Alterung das fette Öl nach Spitz und Hönig abzuscheiden und das Unverseifbare zu altern¹.

Verkokungsprobe. Die Ölkohlebildung im Motorzylinder soll nach Livingstone, Marley und Gruse² den mittels des Conradson-Tests bestimmten Verkokungsrückständen im allgemeinen parallel gehen.

Auch später fanden dieselben Forscher³ bei der Prüfung von 3 Autoölen gleicher Viscosität, aber verschiedener Herkunft, daß die Ölkohleablagerungen im Autobusmotor nach 10000 Meilen den Werten entsprachen, die bei der Verkokungsprobe nach Conradson gefunden wurden. Dagegen ist nach C. S. Robinson⁴ der Conradson-Test nur ein rohes Hilfsmittel zur Vorausbestimmung der Kohlebildung im Motor; ähnlich ungünstig äußern sich Tschernoshukow⁵ und Bahlke und Mitarbeiter⁶. Andererseits fand v. Philippovich⁷ bei Flugzeugmotorölen, daß die Neigung zur Ölkohlebildung sich nach der Conradson-Methode besser beurteilen ließ als nach Ramsbottom (s. u.). Mit fortschreitender Raffination sinkt der Verkokungstest; höhermolekulare Öle haben höheren Conradson-Test als niedrigmolekulare, ferner zeigen naphthenische Öle geringere Neigung zur Koksbildung als aliphatische oder aromatische Bestandteile enthaltende Öle⁸. Über die Abhängigkeit der Ölkohlebildung von der Verdampfbarkeit der Öle⁹ und die Charakterisierung der letzteren durch den sog. Verkokungsindex¹⁰ vgl. S. 360. Im allgemeinen geht der Verkokungsindex parallel mit dem Viscositätsindex, so daß auch dieser einen Anhalt für die Ölkohlebildung gibt¹¹.

Das Britische Luftfahrtministerium schreibt vor, Flugzeugmotoröle durch zweimaliges je 6std. Erhitzen im Luftstrom auf 200° zu oxydieren und hierauf die Zunahme der Viscosität und des Koksrückstandes nach Ramsbottom zu bestimmen.

¹ G. Meyerheim: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **29**, 31 (1932).

² Livingstone, Marley u. Gruse: S.A.E.-Journ. **20**, 688 (1927).

³ Nat. Petrol. News **21**, Nr. 46, 67 (1929); Ind. engin. Chem. **21**, 904 (1929).

⁴ C. S. Robinson: Petrol. Times **22**, 619 (1919).

⁵ Tschernoshukow: Ind. engin. Chem. **21**, 315 (1929).

⁶ Bahlke, Barnard, Eisinger u. Fitzsimons: S.A.E.-Journ. **29**, 215 (1931).

⁷ A. v. Philippovich: Motorenbepr. u. Maschinenschmier. **5**, Nr. 12, 11; Beil. zu Petroleum **28**, Nr. 49 (1932).

⁸ W. J. Piotrowski u. J. Winkler: Przemysł Chemiczny **12**, 543 (1928); C. 1929, I, 1295; M. Bestushew: Erdöl u. Teer **7**, 206 (1931).

⁹ Marley, Livingstone u. Gruse: Oil Gas Journ. **25**, Nr. 4, 162 (1926).

¹⁰ Bahlke u. Mitarbeiter: l. c. ¹¹ Bandte: Erdöl u. Teer **8**, 10 (1932).

a) Conradson-Methode s. S. 257.

b) Ramsbottom-Methode¹. Nach Kelly ist die Reproduzierbarkeit der nach Conradson bestimmten Verkokungszahlen unbefriedigend (Schwankungen um $\pm 10\%$). Er empfiehlt daher die neuerdings auch von der I.P.T. neben dem Conradson-Verfahren zugelassene Ramsbottom-Methode, bei welcher die Erhitzung des Öles in einem auf genau 550° gehaltenen Bade aus geschmolzenem Blei vorgenommen wird. Durch die Temperaturkontrolle (mittels eines Pyrometers) sollen die hauptsächlich durch Temperaturschwankungen verursachten Fehler des Conradson-Verfahrens ausgeschaltet werden. Die Öle werden in Glasampullen mit rundem Boden und capillarem Hals (l. W. 1,5 mm, Länge 9,5 mm) eingefüllt; die Ampullen sollen aus Glasrohr von 1 mm Wandstärke geblasen, einschließlich der Capillare 57 mm lang sein und genau in 1" (25,4 mm) weite zylindrische Eisen- oder Stahlhülsen von 3" (76,2 mm; nach Kelly $3\frac{1}{2}" = 88,9$ mm) Länge und etwa 1,5 mm Wandstärke mit flachem Boden hineinpassen.

Zur Ausführung der Bestimmung heizt man ein Bleibad auf $550 (\pm 5)^{\circ}$ an und setzt eine Stahlhülse so hinein, daß sie höchstens 3 mm aus dem Bade herausragt und ihr Boden sich 25 mm über dem Boden des Bades befindet. Inzwischen wägt man in einer auf 0,1 mg genau gewogenen Ampulle 3,75–4,25 g Öl (bei Zylinderölen nur 2 g) auf 1 cg genau ab; zum Einfüllen des Öles taucht man die Ampulle mit dem Hals in das Öl und saugt es durch Erwärmen und Wiederabkühlen der Ampulle oder durch Absaugen der Luft mittels einer durch den Hals in die Ampulle eingeführten umgebogenen feinen Capillare in die Ampulle ein. Die so gefüllte Ampulle setzt man in die im Metallbade befindliche Hülse. In der Regel treten nach 30–40 sec die ersten Dämpfe aus der Capillare und entzünden sich. Nach 6–7 min erlischt die Flamme wieder, nach weiteren 6–9 min ist kein Rauch mehr zu sehen. Die Ampulle wird noch 10 min lang in dem Metallbade gelassen, dann herausgenommen und nach dem Erkalten gewogen. Eine geeignete Form des Bleibades beschreibt Kelly² (Abb. 155).

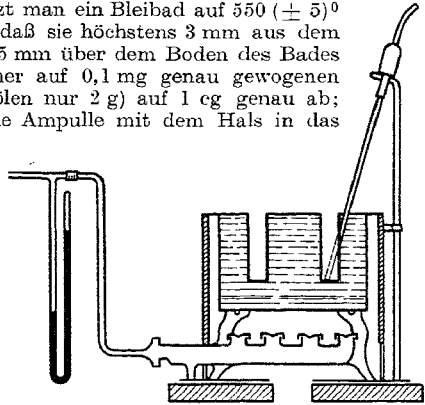


Abb. 155. Apparat zur Bestimmung des Verkokungsrückstandes nach Kelly (Ramsbottom-Methode).

Bei Wiederholungsbestimmungen im gleichen Apparat differieren die Resultate nach Kelly nur um wenige Prozente; ein etwas größerer Meßfehler ($\pm 4,6\%$) wird bei Verwendung verschiedener Apparate dadurch bedingt, daß die zur Temperaturmessung benutzten Thermolemente nur eine Meßgenauigkeit von $\pm 5^{\circ}$ aufweisen, da eine Temperaturerhöhung von 5° eine Abnahme des Verkokungsrückstandes um 4,6% (berechnet auf den gefundenen Wert) zur Folge hat.

c) Cracktest. Um einen Ersatz für die Conradson-Probe zu finden, welche die Öle zu weitgehend beansprucht, hat Koetschau³ die Veränderungen untersucht, welche bei 2std. Erhitzung von 300 g des Öles in einer 500-ccm-Retorte aus Jenaer Glas (bzw. 100 g in einer 250-ccm-Retorte) auf 380° auftreten. Es wurden die Destillate und die Veränderungen des Rückstandes untersucht. Ein Zusammenhang der so erhaltenen Bewertung mit dem Verhalten der Öle im Motor wurde nicht ermittelt.

V. Dampfzylinderöle.

Anforderungen. Im Vergleich zu den in Tabelle 78, S. 348 mitgeteilten Anforderungen der „Richtlinien“ sind die in Tabelle 79 angeführten

¹ I.P.T.-Standard Methods, 2. Aufl., S. 53. London 1929; C. I. Kelly: Journ. I.P.T. 15, 495 (1929).

² Vgl. Berl-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 4, S. 868.

³ Jahrbuch von den Kohlen und den Mineralölen, Bd. 3, S. 110. 1930.

Lieferbedingungen der Reichsbahn für Satt- und Heißdampfzylinderöle in fast allen Punkten schärfer gefaßt. Die vielfach aufgestellte Forderung, daß der Flammpunkt nicht niedriger liegen dürfe als die Überhitzungstemperatur, ist, wie schon in den „Richtlinien“ bemerkt und auch von Mosser¹ betont wurde, nicht berechtigt; zwischen Flammpunkt und Überhitzungstemperatur besteht keine unmittelbare Beziehung, besonders da ersterer unter höherem Druck viel höher liegt, als er bei der gewöhnlichen Bestimmungsweise gefunden wird (s. S. 327). Je höher aber der Flammpunkt liegt, um so leichter neigt das Öl zur Rückstandsbildung. Bei dem Cracktest nach Koetschau (s. o.) geben die leicht crackenden pennsylvanischen Zylinderöle relativ die geringste Neubildung von Hartasphalt, während sie bei kalifornischen und russischen Ölen wesentlich höher ist.

Emulsionszylinderöle. Als Ersatz für die hoch entflammbaren amerikanischen Heißdampfzylinderöle bzw. zur Ölersparnis werden vielfach nach einem Patent von Langer² sehr beständige Emulsionen von Naßdampfzylinderölen³ mit 44–47% gesättigtem Kalkwasser (1,2 g Kalk auf 1 l Wasser) benutzt. Nach Versuchen an einer Heißdampf-Lokomobile waren die Schmierfähigkeit der Emulsion und ihre Widerstandsfähigkeit gegen überhitzten Dampf (bis gegen 400° und darüber) stets besser als diejenige des Öles, aus dem die Emulsion hergestellt worden war⁴. Die Verwendung von Emulsionszylinderöl soll bei Maschinen mit Selbstölern bis zu 50% Ölersparnis ergeben und die Gefahr der Bildung von Schieber- und Kolbenrückständen stark verringern; außerdem soll eine bessere Verteilung des Schmiermittels bei gleichzeitiger Kühlung durch das verdampfende Wasser stattfinden⁵. Eine nachteilige Wirkung des Kalks auf die Gleitflächen (stärkere Abnutzung als bei reiner Ölschmierung) ist nicht zu befürchten, weil die gesättigte Kalklösung nur 1,2 g CaO im Liter, also die Emulsion nur 0,06% CaO enthält.

Zu den Emulsionsölen gehören auch die unter Verwendung von voltolierten Ölen hergestellten, gegebenenfalls Kalkwasser oder Pottaschelösung enthaltenden Schmierölemulsionen⁶.

Prüfung von Emulsionszylinderölen.

1. Aschen- bzw. Kalkgehalt soll < 0,06% liegen.

2. Haltbarkeit. Die Emulsion darf sich nach mindestens 4std. Einstellen in kochendes Wasser nicht in Einzelbestandteile trennen. Auf eine auf Dunkelrotglut (500°) erhitzte Eisenplatte gebracht, soll sich die Emulsion einige Zeit als solche erhalten und, ohne sich zu entzünden, verdampfen. Unbeständige Emulsionen entzünden sich sofort, da sie in Öl und Wasser zerfallen.

3. Bestimmung der Menge und Eigenschaften des vorhandenen Öles (s. S. 319f.). Zu dieser Prüfung ist die Emulsion am besten durch vorsichtiges Erwärmen zu entwässern oder mit Äther auszuschütteln, da durch Zersetzung mit Mineralsäure und Erwärmen allein die Emulsion nicht zerstört wird.

¹ Mosser: Schweizer Verb. f. d. Mat.-Prüf. d. Techn., Ber. 9, 28 (1928).

² H. Langer: D.R.P. 322587 (1918), verwertet von der D.P.A.G.

³ Nach Mitteilungen aus der Praxis werden die Emulsionen jetzt mit Heißdampfzylinderölen hergestellt.

⁴ Hilliger: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 65, 248 (1921); Hilliger u. Willig: Eisenbahntechn. Rdsch. 1922, 469.

⁵ Hilliger: Monatsbl. Berl. Bez.-Ver. Dtsch. Ing. 1925, Heft 10; Vincent: Congrès du Graissage Straßburg 1931, S. 442. Ref.: Erdöl u. Teer 7, 416 (1931).

⁶ Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G.: D.R.P. 429551 (1922); 432683 (1922); Heitmann: D.R.P. 455324 (1922); s. auch S. 380.

VI. Leitfähige Schmiermittel.

Die Gleitrollen von Schleifkontakten, welche an den Stromzuführungsdrähten von elektrischen Straßenbahnwagen laufen, ebenso die Gleitkontakte von Stellwerken, werden mit elektrisch leitenden, graphithaltigen Pasten (bei letzteren z. B. Pasten aus kolloidem Graphit und Wasser) geschmiert¹. Die in genügend reinem Zustande als Isolatoren zur Transformator- und Ölschalterfüllung benutzten Mineralöle kann man durch Zusatz von Erdalkali- und Schwermetallsalzen von Naphthensäuren oder Fettsäuren, die sich in ihnen unter geeigneten Bedingungen in beträchtlichen Mengen ohne Gefahr der Wiederausscheidung lösen, leitfähig machen.

Die spezifische Leitfähigkeit des ideal reinen Petroläthers² steigt schon bei einem Gehalt an ölsauem Blei von 0,8 mg/l von $< 10^{-18}$ auf Werte der Größenordnung 10^{-13} bis $10^{-15} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Die Leitfähigkeit von Schmierölen wird durch Zusatz von naphthensaurem Kalk, diejenige von Teerölen durch Phenole erhöht³.

VII. Rostschutzöle.

Zum Einfetten von Gewehrläufen, sonstigen Waffen- und Maschinenteilen, Uhrfedern usw. werden reines Vaseline oder Mineralschmieröle als Rostschutzmittel benutzt; letztere dürfen nicht zu dünnflüssig sein, damit sie bei schwacher Erwärmung der eingeschmierten Teile nicht unausgenützt abfließen. Vielfach werden den Ölen noch Vaseline, Wollfett oder bei Gewehrölen auch Seifen zur Neutralisation der nitrosen Verbrennungsgase des rauchlosen Pulvers usw. zugesetzt.

Die zu verschiedener Konsistenz eingedickten Auflösungen von Naphthenseifen in Mineralölen sind aus dem genannten Grunde auch als rostschützende Gewehröle vorgeschlagen worden⁴.

Zur vergleichenden Prüfung des Rostschutzvermögens kann man folgendermaßen verfahren:

Man bringt auf mehrere gleich große blanke Stahlplatten gleiche Mengen der verschiedenen Öle (z. B. je 1—2 Tropfen) und verteilt diese mittels einer Gummifahne auf den Platten, so daß gleichmäßige dünne Überzüge entstehen. Die Platten legt man auf Glasgestelle, die man, je nach den Anforderungen, entweder in Wasser, Kochsalzlösung u. dgl. direkt einsetzt oder nur in einer Atmosphäre von Wasserdampf, Essigsäure, H_2S , SO_2 od. dgl. aufstellt. Für letzteres Verfahren eignen sich z. B. Exsiccatoren, auf deren Boden man einige ccm der korrodierenden Flüssigkeiten gießt.

Je nach der Art der Flüssigkeiten bzw. Dämpfe und des Rostschutzmittels sind nach einigen Stunden bis Tagen zunächst schwache Verfärbungen, später starke Korrosionen zu beobachten, nach denen sich das relative Rostschutzvermögen der untersuchten Öle beurteilen läßt.

Die USA.-Regierung schreibt für Öl, das zur Schmierung von Getrieben, Ketten und Drahtseilen von Kränen, Baggern u. a. dienen soll, folgende Rostschutzprüfung vor⁵:

Man taucht eine sauberpolierte Stahlplatte ($2 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{8}'' = 50 \times 12\frac{1}{2} \times 3\text{mm}$) in das auf 100° erhitzte Öl, läßt die Platte nach dem Herausziehen in senkrechter Stellung erkalten (so daß der Ölüberschuß abtropfen kann) und stellt sie senkrecht

¹ Dierbach: Dingers polytechn. Journ. 329, Heft 21/22 (1914).

² G. Jaffé: Ann. Physik [4] 36, 25 (1911).

³ Holde: Ber. 48, 14, 288 (1915). ⁴ Ubbelohde: D.R.P. 261070 (1910).

⁵ Techn. Paper 323 B, S. 86, Methode 400.1.

in eine 10%ige Kochsalzlösung. In dieser läßt man sie 30 Tage bei Zimmertemperatur stehen; dann spült man sie mit Benzin ab und stellt etwaige Korrosionen durch Augenschein fest.

VIII. Kautschukhaltige Schmieröle.

Zwecks Erhöhung der Zähflüssigkeit und Schlüpfrigkeit wurden früher den Ölen gelegentlich 1–2% unvulkanisierter Kautschuk zugesetzt. Solche Öle kommen nicht mehr im Handel vor; die einzige Benutzung, die unvulkanisierter Kautschuk für Schmiermittel noch findet, ist seine Anwendung zu Vakuumbahnfetten, welche aus Auflösungen von Rohkautschuk in Paraffin, Ceresin, Bienenwachs od. dgl. bestehen. Näheres über die hier selten in Frage kommende Bestimmung des Kautschukgehalts s. 6. Aufl. dieses Buches, S. 278¹.

IX. Konsistente Fette und ähnliche Stoffe.

1. Allgemeines².

Schmierfette oder Starrschmieren sind bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger feste bis salbenartige Schmierstoffe, welche bei höherer Temperatur flüssig werden. Sie werden an schwer zugänglichen Maschinenteilen bzw. an solchen Schmierstellen verwendet, an denen Öle z. B. deshalb nicht benutzt werden können, weil sie abgeschleudert werden oder abtropfen würden, oder an denen die Arbeitstemperatur sehr hoch ist. Grundsätzlich sollte man überall da, wo sowohl Schmieröle wie auch Schmierfette gleich gut verwendet werden können, Ölschmierung anwenden und die Fettschmierung nur als Notbehelf ansehen, da mit zunehmender Konsistenz der Schmiermittel der Kraftverbrauch steigt³.

Die normalen konsistenten Fette, die sog. Maschinen-, Stauffer- oder Tovotefette, bestehen aus kolloidalen Auflösungen von Seifen⁴, und zwar Natron-, Kali-, Kalk-, Magnesia-, Tonerdeseifen oder deren Gemischen, neuerdings für hohe Belastungen auch Bleiseifen⁵, in Spindelölen, gelegentlich auch in viscoseren Ölen, in denen geringe Mengen (0,5–7%, in der Regel 1–4%) Wasser emulgiert sind; sie enthalten daneben unverseift gebliebenes Fett, Glycerin, freie, nicht verbrauchte Metallhydroxyde, gegebenenfalls auch Schwefel, färbende und geruchverdeckende Stoffe und für besondere Zwecke, bzw. bei geringeren Qualitäten (z. B. Wagenfetten) Beschwerungsmittel oder Füllstoffe, wie Graphit, Talkum, gelegentlich Caput mortuum, Asbest, Korkmehl und Erden⁶.

¹ Vgl. auch Berl-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 5.

² Technologisches zum Teil nach Angaben von K. H. Schünemann.

³ Nach Holde: Untersuchung der Schmiermittel (1. Aufl. dieses Werkes) 1897, S. 7, haben konsistente Fette bei unzureichender Betriebskraft gegenüber den vorher benutzten flüssigen Ölen gelegentlich versagt; s. auch Mosser: Schweizer Verb. f. d. Mat.-Prüf. d. Techn., Ber. 9, 24 (1928).

⁴ Holde: Ztschr. angew. Chem. 21, 41, 328 (1908).

⁵ Vgl. z. B. Otto: Petrol. Engr. 2, Nr. 10, 75 (1931).

⁶ Herstellungsverfahren s. E. N. Klemgard: Lubricating Greases, New York 1927; J. Swoboda: Technologie der technischen Öle und Fette, Stuttgart 1931; s. auch F. W. Wenzel jr., Nat. Petrol. News 24, Nr. 1, 25 (1932).

Das in den gewöhnlichen konsistenten Maschinenfetten in geringer Menge enthaltene Wasser ist in zahllosen Tröpfchen von hoher Oberflächenspannung im Fett verteilt und bedingt dessen eigenartige Konsistenz und hohen Tropfpunkt (75—85°). Beim Erhitzen bis zum Tropfpunkt des Fettes platzen die Wasserbläschen, die Oberflächenspannung der Wassertröpfchen wird überwunden, wodurch die hydrophoben Membranen der einzelnen Tröpfchen zerrissen werden, der salbenartige Zusammenhang des Fettes aufgehoben und das Fett flüssig wird. Auch beim Verdunsten des Wassers an der Oberfläche solcher Fette werden diese manchmal transparent und zeigen Ölabscheidungen. Wasserfreie Auflösungen der Kalkseifen in Mineralölen werden dementsprechend in der Regel nach kurzer Zeit unter Abstoßung öligter Massen inhomogen. Dagegen sind die hochschmelzenden Heißlagerfette (s. u.) fast wasserfrei und zeigen bei richtiger Herstellungsweise keine Trennung des Öles von den in ihnen vorhandenen Alkaliseifen.

Im Gegensatz zu den gewöhnlichen konsistenten Maschinenfetten haben die unter Druck hergestellten „Autoklavenfette“ transparentes Aussehen und scheiden beim Erwärmen keine Kalkseife aus; man kann sie wiederholt erwärmen und abkühlen, ohne daß sie inhomogen werden.

Konsistente Schmiermittel können zwar aus jedem verseifbaren Fett hergestellt werden, in erster Linie kommen aber Rüböl, Baumwollsamöl, Maisöl, Talg, Trane, Tallöl und Lardöl in Frage; Oleine und Kolophonium werden nur im Gemisch mit fetten Ölen benutzt.

a) Kalkfette, die am häufigsten vorkommen, dienen als Staufferfette, Hochdruckschmierfette, Kurbel-, Kugel-, Rollen- und Achslagerfette und werden in allen Graden von halbflüssiger bis zu steifer Konsistenz und sowohl mit dünnflüssigen Gas- und Spindelölen als auch mit viscoseren Maschinenölen hergestellt. Fette mit viscoseren Ölen sollen einen widerstandsfähigeren Schmierfilm ergeben als bei Verwendung dünnerer Gasöle. Der Gehalt an Fettsäure schwankt zwischen 3 und 30%, der Tropfpunkt liegt zwischen 65 und 120° und richtet sich nach Art und Menge der vorhandenen Seife. Die Herstellung geschieht durch Verseifen von Neutralfetten oder Fettsäuren mit Kalkmilch oder Kalkhydrat in der Wärme und Hinzufügen von Mineralöl bis zur gewünschten Konsistenz. Häufig werden die Fette — da von vielen Verbrauchern allzu großer Wert auf die Farbe gelegt wird — mit fettlöslichen, gegen Alkali beständigen Anilinfarben gefärbt oder mit 1—2% mit etwas Olein angeriebenem Zinkweiß aufgehellt, wodurch sich der Aschengehalt (nicht zum Vorteil der Schmierung) entsprechend erhöht. Kalkfette enthalten 0,5—5% Wasser und (unvermeidlich) einen geringen Überschuß an Kalk, sie sind unlöslich in Wasser. Bei 100° trennen sie sich infolge Verdampfens des zu ihrer Bindung notwendigen Wassers in Seife und Mineralöl, ihre Anwendung beschränkt sich daher auf Temperaturen unter 100°.

In die gleiche Gruppe gehören die durch Verseifen von Harzöl oder Harz in Mineralöl bzw. Braunkohlen- oder Steinkohlenteerölen in der Kälte mit einem starken Überschuß an Kalk hergestellten Wagenfette. Sie enthalten häufig außerdem Beschwerungsmittel wie Talkum oder Schwerspat und dienen nur zur Schmierung von Wagen- und Lorenachsen.

b) Natron- und Kalifette werden ebenfalls durch direkte Verseifung in der Wärme hergestellt. Sie dienen als hochschmelzende Heißlagerfette an Stellen, wo die zu schmierenden Lager, Zapfen usw. infolge Wärmestrahlung sehr heiß werden, z. B. an den Rollgängen von Walzwerken, an Gießereiwagen, an Papiermaschinen usw.; weichere Sorten sind bewährt als Elektromotorenfette und zur Schmierung der Blattfedern der Automobile. Heißlagerfette müssen hohen Drucken und hohen Temperaturen, ohne zersetzt zu werden, widerstehen; der Tropfpunkt liegt zwischen 120 und 230°, er ist abhängig vom Fettgehalt (etwa 10—50%) und der Viscosität des verwandten Mineralöls; Wasser ist meist abwesend, nur selten

in geringen Mengen vorhanden. Die Natronfette sind durchweg von elastischer, züger, teils faseriger Struktur, sie sind in Wasser milchig löslich bzw. emulgierbar. Wegen ihrer Elastizität sind sie für Stauferbüchsen nicht geeignet, sondern werden in einem besonderen Kasten direkt auf die Welle gebracht. Eine Abart der Heißlagerfette sind die Wälzlagerfette für die Schmierung der Rollen- und Wälzlager der Bahnmotoren. Das Fett wird durch die Wärme des Ankers, besonders im Sommer, sehr stark erwärmt, weshalb es hohen Tropfpunkt haben muß.

Geriebefette sind Gemische von Natronfetten und viscosen Mineralölen. Die Konsistenz (von dickflüssig bis halbfest) richtet sich nach der Art und Geschwindigkeit des Getriebes, für welches das Fett Anwendung finden soll (s. auch Hochdruckschmiermittel. S. 381).

In Brikettform hergestellte Natronfette dienen verschiedenen Zwecken als sog. Vaselinebriketts und Walzenfettbriketts.

Vaselinebriketts enthalten kein Vaseline, sondern sind mit Natronlauge verseiftes Wollfettpech, Kolophonium u. dgl. mit Mineralölzusatz. Sie sind von hellerer Farbe, in dünnen Schichten häufig transparent, und dienen zur Schmierung von Schiffswellen, heißen Lagern an Kalandern in Papierfabriken, Drehrohröfen usw. Sie sind wasserfrei.

Walzenfettbriketts sind dunkelbraune oder schwarze, mit Natron verseifte Produkte, hergestellt aus dunklen Mineralölen, Mineralölrückständen, Pechen usw. mit dunklen Fettstoffen, Montanwachs, Stearinpechen, Rohwollfetten oder Wollfettpechen. Braunkohlen- und Steinkohlenteerpeche finden ebenfalls Verwendung. Walzenfettbriketts dienen zur Schmierung der Zapfen und Lager der Walzenstraßen in Walzwerken, die meist durch Aufspritzen von Wasser gekühlt werden. Um hierbei nicht weggespült zu werden, dürfen die Walzen vom Wasser nicht zu schnell angegriffen werden.

c) Aluminiumfette sind von glänzendem, durchscheinendem Aussehen. Sie finden die gleiche Verwendung wie die Kalkfette, denen sie in Konsistenz ähneln. Der Tropfpunkt liegt unter 100°, sie zeichnen sich aber trotzdem durch gute Beständigkeit bei höheren Temperaturen aus, bei denen sie nicht, wie die Kalkfette, zersetzt werden; wie letztere sind sie in Wasser unlöslich. Der Aschegehalt ist sehr gering, ein Überschuß an Verseifungsmittel fehlt gänzlich, sie sind daher absolut frei von schleifenden Bestandteilen, was sie besonders geeignet als Kugellagerfette macht. Die Herstellung geschieht durch Umsetzung von Natron- oder Kaliseifen mit löslichen Aluminiumsalzen und Auflösen der ausgefallenen Aluminiumseifen in Mineralöl. Mit geringen Mengen Aluminiumseife verdickte Mineralöle finden als „Mineral Castor Oils“ an Stelle sehr zähflüssiger Schmieröle Verwendung (s. S. 381).

d) Bleifette, hergestellt durch direkte Verseifung von Fettsäuren mit Bleioxyd oder durch Umsetzung von Natron- oder Kaliseifen mit löslichen Bleisalzen, dienen besonders zur Schmierung gekapselter Getriebe. Sie verhindern die Abnutzung des Materials bei hohen Zahnradrücken und hoher Tourenzahl und ermöglichen geräuschlosen Lauf. Bleifette haben hohes spez. Gew. und Tropfpunkt unter 100°; zur Verdickung dienen häufig Zusätze von Ca-, Na- oder Al-Seifen. Ein Gehalt an freiem Blei oder überschüssigem Bleioxyd, herrührend von der Verseifung, ist nicht erwünscht. Über bleiseifenhaltige Getriebeöle s. S. 381.

e) Zinkfette haben hohes spez. Gew. und niedrige Tropfpunkte, Magnesiumfette ähneln den Kalkfetten.

f) Unverseifte Starrschmierer sind Gemische aus Fettstoffen verschiedener Konsistenz, Harz, Wachs, Paraffin, Ceresin, Wollfett usw. mit Mineralölen, Vaseline, Destillationsrückständen von Mineralölen, Braunkohlenteeren, Steinkohlenteeren und zum Teil auch anorganischen Bestandteilen wie Graphit, Talkum, Glimmer, Asbest u. dgl. Sie dienen als Zahnradglätte, Kammschmierer, Adhäsionsfette, Riemenwache, Seilschmierer, Kettenschmierer, Kransschmierer, Hahnschmierer, Stopfbuchsenpackungen usw.

g) Emulsionsfette jeder beliebigen Konsistenzstufe gewinnt man aus Abfallölen mit minimalen Zusätzen (bis 0,5%) voltolierter fetter Öle durch Dampf-einblasen mittels einer den Dampf besonders fein verteilenden Düse¹.

¹ Heitmann: D.R.P. 455324 (1922); vgl. auch Rhenania-Ossag, Mineralölwerke: D.R.P. 536100 (1924).

h) Hochdruckschmiermittel¹. Bei Steigerung des Drucks von 1000 auf 25000 Pfund pro Quadratzoll (70,3 bzw. 1757 kg/qcm) kann reines Mineralöl beim Reiben von Stahl auf Stahl das „Fressen“ infolge trockener Reibung nicht verhindern. Solche hohen Drucke treten besonders zwischen den Zähnen der Zahnräder von Getrieben auf, wo man mit dem gewöhnlichen Zahnradfett (S. 388) nicht mehr auskommt. Am besten haben sich sog. „bleibasische Schmiermittel“ bewährt, d. h. bleiseifenhaltige Öle, die man durch Auflösen von Bleiseife und Schwefel in Mineralölen erhält. Hierbei können Aluminiumstearat und sulfonierte Öle die Bleiseifen ersetzen. Auch Öle, welche nur einen erheblichen Schwefelzusatz aufweisen, haben sich gut bewährt. Der Träger der Schmierwirkung bei hohen Drucken ist nicht das Öl, sondern ein Film, der durch chemische Reaktion der im Öl gelösten Zusätze mit dem Lagermetall entsteht; so scheint bei den schwefelhaltigen Ölen ein aus Eisensulfid bestehender Überzug der Lagersoberfläche wirksam zu sein. Auch andere mit dem Metall reagierende Zusätze, z. B. Tetrachlorkohlenstoff, Dichloräthyläther oder 10%ige wässrige Natriumoleatlösung, erweisen sich als wirksame Schmiermittel.

Anforderung an Autogetriebefette für Hochdruckschmierung nach J. A. Edwards²: $d_{15} \sim 1,00$, Flammpunkt nicht unter 160°, Brennpunkt nicht unter 182°, Viscosität bei 99,4° 95—105 Saybolt-sec, Bleiseife nicht unter 12%, Bleigehalt etwa 5—6%, freie Ölsäure höchstens 0,5%, unverseiftes Fett höchstens 2%, Schwefel im Mineralöl höchstens 1%, zugefügter Schwefel höchstens 2,5%.

2. Prüfung.

Wegen der mannigfaltigen Zusammensetzung konsistenter Schmiermittel muß man das Prüfungsschema für diese Stoffe der jeweiligen Zusammensetzung anpassen. Bei den normalen konsistenten Maschinen- und Wagenfetten hat sich folgender Prüfungsgang bewährt:

a) Vorproben und physikalische Prüfungen.

Äußere Erscheinungen. Die Fette müssen auch bei längerem Lagern in Konsistenz und Farbe homogen bleiben und nicht verharzen; sie dürfen nicht körnige feste Teilchen (Seife oder Kalk) zeigen. Etwaige sandige oder andere schleifend wirkende Bestandteile erkennt man leicht durch Verreiben des Fettes zwischen zwei Spiegelglasscheiben.

Der Geruch läßt etwaige Zusätze von Teeröl oder Parfümierungsstoffen wie Nitrobenzol usw. erkennen. Hellere Maschinenfette werden den dunkleren Wagenfetten gegenüber meistens bevorzugt, zum Teil allerdings zu Unrecht, da hellere Farbe oft durch größeren Wassergehalt oder durch Zusatz von Farbstoffen verursacht wird.

Fettfleckprobe³. Man bringt ein erbsengroßes Stück des Fettes auf ein Filterblättchen und legt letzteres über ein Drahtdreieck oder Holzstäbchen auf eine Schale, die man in den Trockenschrank oder auf eine Heizung setzt.

Die leicht schmelzenden Teile des Fettes, auch die Seife, werden von dem Papier aufgesaugt oder tropfen durch; Verunreinigungen oder Beschwerungsmittel bleiben zurück. Gute Fette, die auf Seifengrundlage hergestellt sind, hinterlassen keine Rückstände; wenn das Fett auf dem Papier einen klebrigen oder lackähnlichen Rückstand hinterläßt, so ist anzunehmen, daß es für den Betrieb nicht zu empfehlen ist. Die Fettfleckprobe ist indessen nur als Vorprüfung zur näheren Orientierung zu bewerten⁴.

Tropfpunkt (Bestimmung s. S. 45). Die Höhe des Tropfpunktes ist abhängig von der Menge der im Fett enthaltenen Seife, der Öl- und Wassermenge, von der Höhe und Dauer der Erhitzung der Fette beim Auflösen der Seife im Öl, von

¹ Mougey u. Allmen: Nat. Petrol. News **23**, Nr. 45, 47 (1931).

² J. A. Edwards: S.A.E.-Journ. **27**, 31 (1931); **28**, 50 (1931).

³ Keßler: Schmiermittellnot und ihre Abhilfe, 1920. S. 19.

⁴ Richtlinien, 5. Aufl., S. 52.

der innigen Verrührung von Wasser und Öl-Seifenlösung, von der Zähigkeit des angewandten Mineralöls und der Art des zur Seifenbereitung benutzten Fettes.

Weichere und zähere Fette unterscheiden sich mehr durch den Fließbeginn als durch die Höhe des Tropfpunktes. Der Fließbeginn liegt gewöhnlich etwa 50 unter dem Tropfpunkt. Bei sehr weichen und auch bei sehr hochschmelzenden Fetten sind jedoch auch Unterschiede bis zu 500 beobachtet worden; beim Lagern steigt aber der Fließbeginn noch beträchtlich, weshalb die Bestimmung nicht unmittelbar nach der Herstellung des Fettes vorzunehmen ist. Die Tropfpunkte der meisten konsistenten Fette liegen zwischen 75 und 83°, bei Walzenstraßenfetten u. dgl. gehen sie bis zu 130° und darüber (s. Tabelle 88, S. 388).

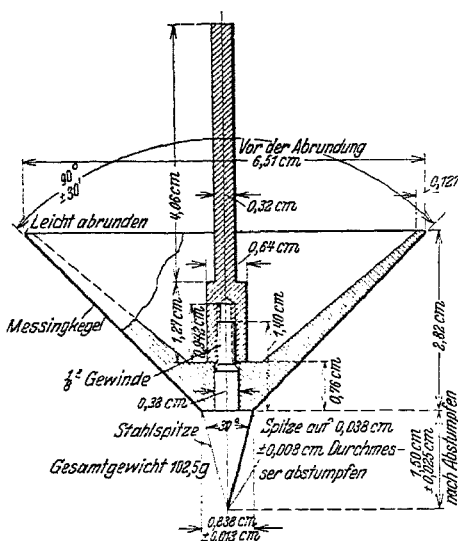


Abb. 156. Penetrometer-Aufsatz zur Prüfung konsistenter Fette.

Ablaufprobe für Heißwalzenfette.

Man läßt ein wenig Fett auf einem glatten erwärmten Blech bei schwacher Neigung desselben ablaufen. Der entstehende Streifen muß vollkommen glatt und frei von Körnchen sein und glänzend aussehen.

Konsistenzprüfung. Die konsistenten Fette werden in verschiedenen Graden der Konsistenz hergestellt. Während zunächst die Konsistenz des Fettes im Anlieferungszustande bestimmt wurde, geht man neuerdings mehr und mehr dazu über, die Konsistenz des Fettes festzustellen, nachdem es durchgeknetet (worked) worden ist, da die so erhaltenen Werte besser den Verhältnissen der Praxis entsprechen.

Die Konsistenz der Schmierfette ist bei gewöhnlichem Druck auf das von den Seifen im Schmierfett gebildete Gerüst zurückzuführen. Bei genügender Erhöhung des Druckes übt dieses Gerüst aber keinen merklichen Einfluß mehr auf die Viscosität der Schmierfette aus. Es wird daher vorgeschlagen, die Viscosität der Fette unter einem so hohen, für jedes Fett zu ermittelnden Druck, z. B. bei 10 oder 20 at, zu messen, daß die für die Mineralöle gültigen Gesetzmäßigkeiten der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viscosität gelten¹. Ferner wird gleichzeitig empfohlen, daneben die Adhäsionsfähigkeit der Schmierfette und ähnliche Daten zu bestimmen; doch haben sich diese Vorschläge zur Zeit noch nicht durchgesetzt.

Penetrometernach Richardson. Dieser ursprünglich für die Asphaltprüfung konstruierte Apparat (s. S. 412) wird in Amerika mit folgender Änderung auch zur Prüfung der Konsistenz von Schmierfetten und Vaseline benutzt²:

Die Nadel wird durch einen kegelförmigen Aufsatz (s. Abb. 156) ersetzt. Das Gesamtgewicht des Fallkörpers soll 150 statt 100 g betragen. Ferner wird der

¹ Larson: S.A.E.-Journ. 28, 321 (1931).

² A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 193.

Objektträger *C* (Abb. 165, S. 412) durch Auflegen einer größeren Metallscheibe (15 cm Ø) od. dgl. zur Aufnahme des verhältnismäßig großen Fettbehälters (etwa $\frac{1}{2}$ kg-Blechdose) hergerichtet. Die Scheibe besitzt zweckmäßig in der Mitte eine Korneinlage, damit der Kegel bei etwaigem Herabfallen nicht beschädigt wird.

Das Fett wird entweder im ursprünglichen Zustand oder erst nach gründlichem, 5 min langem Durchkneten mit einem Spatel bzw. für Schiedsanalysen mit einer besonderen Mischmaschine geprüft.

Der erste Fall kommt außer bei sehr harten Fetten, z. B. Walzenbriketts, nur in Frage, wenn das Fett sich bereits in einer für die Prüfung geeigneten Büchse befindet, da es sich nicht ohne Veränderung der Konsistenz in das Prüfgefäß einfüllen läßt. In diesem Fall wird das Fett durch $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ std. Einstellen in ein Wasserbad (kein Thermometer im Fett!) auf die Versuchstemperatur (25° C) gebracht, hierauf wird die Oberfläche mit einem Messer waagerecht und ganz glatt geschnitten, aber nicht etwa glattgestrichen, weil hierdurch die Konsistenz an der Oberfläche verändert wird. Krusten oder mißfarbige Randschichten sind hierbei vollständig zu entfernen.

Die eigentliche Prüfung erfolgt wie bei Asphalt (s. S. 412). Es werden je 5, bzw. bei mittleren Abweichungen der Einzelwerte vom Durchschnitt um mehr als 3%, 10 Bestimmungen an noch unverletzten Stellen der Oberfläche ausgeführt, und zwar muß der Aufsatzpunkt der Kegelspitze bei dem neuen Versuch von dem Rande einer Nachbarvertiefung oder von der Gefäßwand mindestens um die vorher gefundene Einsinktiefe entfernt sein. Bei der Prüfung des durchgekneten Fettes wird nach jedem Versuch die Oberfläche wieder glattgestrichen, wobei die Bildung von Hohlräumen peinlichst vermieden werden muß.

Näheres über den heute nur noch wenig benutzten Konsistenzmesser von Kißling s. 6. Aufl. dieses Buches, S. 282.

b) Chemische Prüfungen.

Qualitative Vorprüfung auf Zusammensetzung. Löst sich das Fett in Benzin oder Äther klar auf und hinterläßt es beim Verbrennen keine Asche, so sind Seifenzusätze und anorganische Beschwerungsmittel nicht vorhanden. Bei völliger Löslichkeit in Benzin wird das Fett in üblicher Weise, wie S. 113 beschrieben, auf Gehalt an verseifbaren Fetten usw. geprüft.

Ist das Fett in Benzin zum Teil unlöslich, so wird eine Probe am Rückflußkühler mit einer Mischung von 9 Vol. Benzin und 1 Vol. absolutem Alkohol gekocht und nach einigem Absitzenlassen warm filtriert. In Lösung sind Fett, Seife, Mineralöl, im Rückstand freier Kalk, kohlensaurer Kalk sowie etwaige sonstige Zusätze (Schwerspat, Kieselgur, Graphit usw.), die nach den bekannten analytischen Verfahren ermittelt werden, evtl. auch etwas ungelöste Seife.

Zur Auflösung der hochschmelzenden Heißlagerfette, die infolge ihres Gehaltes an Alkaliseifen fester Fettsäuren schwerlöslich in Benzin-Alkohol (9:1) sind, vergrößert man den Alkoholzusatz auf das Doppelte der oben angegebenen Menge, erforderlichenfalls noch weiter, und filtriert möglichst schnell im Heißwassertrichter ab¹.

Vorprobe auf freie Fettsäure bzw. freien Kalk erfolgt durch Erhitzen des Fettes mit phenolphthaleinhaltigem, eben sehr schwach alkalisch gemachtem 80%igem Alkohol. In der Regel färbt sich der Alkohol dabei stärker rot, da für die Verseifung der Fette häufig ein geringer Überschuß an freiem Ätzkalk genommen wird; in diesem Falle ist Prüfung auf freie Fettsäure nicht erforderlich. Der Vorprüfung auf freie Fettsäure hat stets Ermittlung der Art der Basen voranzugehen (s. u.).

Wird der schwach rot gefärbte Alkohol beim Verreiben mit dem Fett entfärbt, so ist freie Säure zugegen und quantitativ zu bestimmen.

Quantitative Bestimmungen. α) Freie Fettsäuren (direkte Titration nach Marcussen). 10 g Fett werden in 50 ccm eines neutralisierten Gemisches

¹ Wegen der häufig schweren Filtrierbarkeit der Seifenlösungen wurde von Meyerheim vorgeschlagen, die Fette in einer Extraktionshülle, die unter einem Rückflußkühler befestigt ist, oder in einem Bessonschen Extraktionsapparat im Dampf eines Benzol-Alkohol-Gemisches (8:2) erschöpfend zu extrahieren.

von 9 Vol. Benzin ($d = 0,70$) und 1 Vol. absolutem Alkohol kurze Zeit am Rückflußkühler erhitzt. Nicht künstlich beschwerte Fette lösen sich ganz oder fast vollkommen auf. Ungelöstes wird heiß abfiltriert und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch ausgewaschen. Nach Zusatz von 30 ccm neutralisiertem 50%igem Alkohol titriert man die Lösung unter häufigem Durchschütteln und mehrfachem Erwärmen auf dem Dampfbade mit alkoholischer 0,1-n Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphthalein, bis die untere (alkoholische) Schicht rosa gefärbt bleibt.

Verdünnter Alkohol ist deshalb nötig, weil in einer Mischung von hochprozentigem Alkohol mit Benzin der Farbumschlag wegen der Zersetzung der Kalkseife durch überschüssige Natronlauge undeutlich wird und die in Freiheit gesetzte Base (Ätzkalk bzw. basische Seife) nur bei Gegenwart von Wasser im Alkohol solche Mengen freier Hydroxylionen abspaltet, daß ein scharfer Umschlag des Phenolphthaleins bewirkt wird.

Anorganische, wasserlösliche Salze, die auf Zusatz von Alkalihydroxyd wasserunlösliche bzw. Phenolphthalein nicht rötende Oxyde, Hydroxyde oder basische Salze bilden, wie Ammonium-, Zink-, Aluminiumsalze usw., z. B. in Löffetten, sind durch Auswaschen mit Wasser vor der Titration zu entfernen, da sie einen Laugenverbrauch veranlassen würden, der sonst irrtümlich auf freie Fettsäure bezogen werden könnte. Bei Gegenwart von Seifen des Al, Fe oder anderer schwacher Basen ist eine direkte Bestimmung der freien Fettsäuren überhaupt nicht möglich.

β) Bestimmung der freien Fettsäuren und Seifen (Differenzbestimmung). Umständlicher, aber zuverlässiger als vorstehende Methode ist folgendes, gleichzeitig zur titrimetrischen Bestimmung des Seifengehaltes verwendbare Verfahren:

10 g Fett werden mit 50 ccm neutralem Benzin (oder Benzol) und einer gemessenen überschüssigen Menge wässriger Salzsäure von bekanntem Gehalt (z. B. 0,1—0,5-n) im Scheidetrichter (evtl. unter Erwärmen) durchgeschüttelt, bis die Seifen vollständig zersetzt und die Fettsäuren sowie das Öl im Benzin (bzw. Benzol), die Seifenbasen in der Salzsäure gelöst sind. Bei sehr schwer zersetzlichen Seifen wird die Mischung in einem Kolben am Rückflußkühler erhitzt und nach vollständiger Zersetzung der Seife unter Nachspülen mit Benzin und Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt. Die wässrige Schicht wird von der Benzinschicht getrennt, hierauf wird die Benzinschicht wiederholt mit Wasser, die wässrige Schicht mit Benzin ausgeschüttelt, und die Waschflüssigkeiten werden mit den Hauptmengen vereinigt.

Die Titration der Benzinschicht mit alkoholischer Lauge gegen Phenolphthalein gibt die Menge a (berechnet als Säurezahl) der gesamten freien und ursprünglich als Seifen vorliegenden Fettsäuren; durch Titration des HCl-Überschusses in der wässrigen Lösung mit Lauge gegen Methylrot bestimmt man als Differenz gegenüber der gesamten zugesetzten Salzsäuremenge die Menge der von den Seifenbasen gebundenen Salzsäure bzw. die dieser äquivalente, als Säurezahl berechnete Menge b der Fettsäuren. Den Gehalt an freien Säuren im ursprünglichen Fett entspricht dann Säurezahl $a - b$. Aus dieser berechnet man die Seifenmenge, nachdem man im salzsauren Auszug die Natur der Seifenbasis und im eingedampften Benzinauszug das Mol.-Gew. der an diese gebundenen Fettsäuren ermittelt hat.

Hierzu wird die titrierte Benzinlösung unter Berücksichtigung der darin enthaltenen Alkoholmenge im Scheidetrichter mit so viel Wasser versetzt, daß der Alkohol in der unteren Schicht 50%ig wird. Um Emulsionen zu vermeiden, setzt man noch einige ccm starker wässriger KOH und die gleiche Menge 96%igen Alkohols hinzu und schüttelt die Benzinlösung nach Ablassen der unteren Schicht noch einige Male mit 50%igem Alkohol aus. Aus der alkoholischen, mit Benzin mehrmals ausgeschüttelten Seifenlösung werden nach Verjagen des Alkohols die Fettsäuren nach S. 729 abgeschieden. Das Mol.-Gew. dieser Säuren wird durch Bestimmung der Säurezahl bzw. Verseifungszahl nach S. 111/112 ermittelt.

Der Seifengehalt beträgt gewöhnlich 12—18% Kalkseife bzw. Natronseife und wird nach den auf S. 337 angegebenen Formeln berechnet.

γ) Die gravimetrische Bestimmung des Seifengehalts¹ beruht auf der Schwerlöslichkeit der Seifen sowie der leichteren Löslichkeit der Mineralöle in Aceton.

¹ Marcusson: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 20, 43 (1913).

Eine gewogene Menge Fett wird mit Aceton, das etwas gekörntes CaCl_2 enthält, im Soxhlet extrahiert. Das CaCl_2 soll das Wasser des Acetons binden und dadurch die Löslichkeit der Seifen verringern. Aus dem Unlöslichen, das aber unter Umständen noch etwa vorhandenes zähflüssigeres Mineralöl enthält, muß letzteres durch ein Gemisch von 3 Teilen Aceton und 1 Teil leichtsiedendem Benzin extrahiert werden. Das Unlösliche enthält dann nur die Seifen und etwaige rein anorganische Beimengungen (Kalk, Beschwerungsmittel, Graphit), von denen die Seifen durch Auskochen mit heißem Benzin-Alkohol (4 : 1) getrennt werden. Die teilweise Löslichkeit einiger Seifen in Aceton wird durch eine Aschenbestimmung im acetonlöslichen Öl berücksichtigt; 1 mg CaO entspricht etwa 11,4 mg Kalkseife.

δ) Unverseiftes Fett und unverseifbares Öl (Neutralfett und Mineralöl). Aus der nach α) von Seifen befreiten Benzinlösung oder aus der nach γ) erhaltenen Acetonlösung wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand (= Neutralfett + Mineralöl) gewogen. Durch Bestimmung der Verseifungszahl des Rückstandes wird der Gehalt an verseifbarem Fett festgestellt (S. 114) und auf die Menge des Ausgangsmaterials umgerechnet.

Zur Ermittlung der Eigenschaften des von verseifbarem Fett freien Mineralöls (in konsistenten Fetten gewöhnlich 75–85%) ist dieses nach S. 114 abzutrennen und nach den allgemeinen Prüfungsmethoden zu untersuchen.

ε) Gesamtfett und Mineralöl (Neutralfett, freie, sowie als Seifen vorhandene Fettsäuren und Mineralöl, in der Praxis meist kurz „Gesamtfett“ genannt). 5 g der Probe werden mit 50 ccm Äther und einem kleinen Überschuß verdünnter HCl (5 ccm) bis zur Klarflüssigkeit am Rückflußkühler gekocht. Nach Abheben und erschöpfendem Ausäthern der sauren Schicht werden die vereinigten Ätherlösungen mit Glaubersalzlösung mineralsäurefrei gewaschen und nach Trocknen über Na_2SO_4 filtriert; der Äther wird sodann verjagt und der bei 105° getrocknete Rückstand, das Gesamtfett, gewogen.

ζ) Wassergehalt wird nach S. 117 bestimmt.

η) Glycerin. Glycerin ist in konsistenten Fetten in geringer Menge (0,5–2%) in freiem Zustand vorhanden, falls zur Bereitung Neutralfett verwendet wurde; es ist als Nebenbestandteil selten zu bestimmen. Nachweis und Bestimmung s. S. 839.

θ) Freier Kalk. Geringe Mengen freien Kalkes finden sich, von der Darstellung herrührend, in vielen, Kalkseife enthaltenden konsistenten Fetten.

Vorprobe s. S. 383. Die nähere Ermittlung wird mit der Seifenbestimmung nach β) oder γ) verbunden. In dem fett- und seifenfreien Filtrerrückstand wird Ätzkalk in bekannter Weise bestimmt.

ι) Sonstige Zusätze. Beschwerungsmittel wie Gips, Schwerspat, Stärkemehl, Zusätze zur Erhöhung der Schmierwirkung wie Talkum oder Graphit, oder Färbemittel wie Ruß bleiben in Benzin-Alkohol oder Aceton ungelöst zurück und werden in bekannter Weise bestimmt. Vermutet man noch die Gegenwart von ungelöster Kalkseife im Rückstand, so wird dieser mit verdünnter Salzsäure behandelt und die abgeschiedene Fettsäure in Äther gelöst. Nach Abdampfen des mineralsäurefrei gewaschenen Äthers wird die Säure gewogen und aus ihrem Gewicht der Gehalt an Kalkseife berechnet.

κ) Nebenbestandteile. Organische Farbstoffe brauchen gewöhnlich nicht besonders bestimmt zu werden. Meistens sind sie schon äußerlich erkennbar und reagieren häufig mit Salzsäure unter Rotfärbung.

e) In USA. vorgeschriebener Prüfungsgang¹.

Der von der A.S.T.M. ausgearbeitete systematische Analysengang für konsistente Fette ist in Tabelle 87, S. 386 wiedergegeben. Außerdem sind hierzu noch folgende Einzelbestimmungen vorgesehen:

¹ A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 152; U.S. Govern. Master Specification for Lubricants, Techn. Paper 323 B, S. 100, Methode 541.2. Washington 1927.

fette nach den Richtlinien 1928.
sind mit ☉ bezeichnet.)

Asche nicht über %	Wasser nicht über %	Feste Fremd- stoffe und mineralische Zusätze nicht über % ☉	Bemerkungen
4	0,5	0,5, s. Bem.	Fließpunkt nicht < 130°. SZ. nicht > 1. Wo keine Wärmestrahlung oder -leitung, z. B. bei Straßenbahnmotoren, können Fließ- und Tropfpunkt entsprechend nied- riger gewählt werden. Frei von Sand und sonstigen schleifenden Bestandteilen.
3	2	0,5	Bei ganz leichten Kugellagern empfiehlt sich Verwendung von reinem Vaseline. Säurezahl nicht über 1.
4	0,5	0,5	Fließpunkt nicht unter 120°. Wo Wärme- strahlung der glühenden Blöcke bei Roll- gängen, bei Gießereiwagen u. dgl. die Verwendung von Heißlagerfett bedingt, empfiehlt es sich wegen Rückstands- bildung, die Füllung des Lagers nach gründlicher Reinigung etwa alle 3 Monate zu erneuern.
4	2	0,5, s. Bem.	Muß frei sein von Sand und sonstigen schleifenden Bestandteilen.
2	0,5	—	—
4	4	0,5, s. Bem. zu Nr. 4	Bei den Wasserfetten (Emulsions- und Kolloidfetten) ist der Wassergehalt wesent- lich höher. — Es empfiehlt sich, keine gelb- gefärbten, sondern naturfarbige Fette zu kaufen.
6	6	3	Ist in besonderen Fällen die Beschwerung (z. B. zur Vermeidung der Schwimmfähig- keit) notwendig, so ist sie mengenmäßig im Angebot anzugeben. Der Aschengehalt erfährt durch die Beschwerung eine Er- höhung. Über Wasserfett s. Bem. bei Nr. 5.
4	8	3	Bem. s. Nr. 6.
6	6	3	Über Beschwerung s. Bem. zu Nr. 6. Säurezahl nicht über 1.
1	0,5	1	Säurezahl nicht über 1.
6	6	3	Gehalt an Harz und harzähnlichen Stoffen schwankt nach Art der verwendeten Rohstoffe ☉.
6	6	3	Tropfpunkt für Zahnradfett für Straßen- und Kleinbahnen nicht unter 90°. Ein Zusatz von Graphit ist, sofern im Angebot mengenmäßig angegeben, nicht als fester Fremdstoff anzusprechen; der Aschengehalt erfährt dann eine entsprechende Erhöhung.

Spezielle Schmieröle und Schmierfette.

Tabelle 88. Anforderungen an Schmier-
(Die nur „erwünschten“ Untersuchungen)

Nr.	Schmiermaterial	Verwendung für	Tropfpunkt nicht unter ° C
1	Wälzlagerfett; s. auch Tabelle 76, S. 345, Nr. 12	Wälzlager aller Art	140
2	Kugellagerfett	Schwer zugängliche Kugellager (ohne Käfig) und Präzisionsrollenlager, wo Ölverwendung unmöglich oder nur mit Verlusten durchzuführen ist	60
3	Hochschmelzendes Maschinenfett. Heiß- lagerfett	Lager, die infolge Wärmestrahlung heiß gehen, wie z. B. an Rollgängen von Walzwerken, an Papiermaschi- nen u. dgl., ferner für Blattfedern der Automobile	140
4	Getriebefett; s. auch Tabelle 77. S. 348, Nr. 5	Getriebe und Zahnradvorgelege der Kraftfahrzeuge dgl. für Reichswehr, Post und BVG	85 120
5	Maschinenfett (Staufer- fett) hell oder dunkel	Alle Stellen, an denen Ölschmierung nicht möglich ist	hell 75, dunkel 65
6	Wagenfett	Achsen von Lastwagen und Fuhr- werken aller Art, Kraftwagen- anhängern, landwirtschaftlichen Ma- schinen, Förderwagen mit offenen Lagern	60—80
7	Förderwagenspritzfett	Bergwerksförderwagen mit Patent- achsen oder Rollenlagern	50—70
8	Drahtseil-, Trommelseil- fett; s. auch Tabelle 75, S. 343, Nr. 3	Drahtseile von Seilbahnen, Seil- trieben, Kränen, Trossen, Hochofen- (Gicht-) und sonstigen Aufzügen	50
9	Koepeseilfett	Adhäsionsfett bei Koepeförderung	—
10	Hanfseilfett	Hanfseile in Bergwerken, große Seil- antriebe usw.	60
11	Kammradfett, Zahnradfett	Zahngetriebe und Kammräder an Walzenstraßen, Rollgängen und Straßenbahnwagen usw.	45, s. Bem.

Spezielle Schmieröle und Schmierfette.

Tabelle 88. Anforderungen an Schmier-
(Die nur „erwünschten“ Untersuchungen)

Nr.	Schmiermaterial	Verwendung für	Tropfpunkt nicht unter °C
1	Wälzlagerfett; s. auch Tabelle 76, S. 345, Nr. 12	Wälzlager aller Art	140
2	Kugellagerfett	Schwer zugängliche Kugellager (ohne Käfig) und Präzisionsrollenlager, wo Ölverwendung unmöglich oder nur mit Verlusten durchzuführen ist	60
3	Hochschmelzendes Maschinenfett, Heiß- lagerfett	Lager, die infolge Wärmestrahlung heiß gehen, wie z. B. an Rollgängen von Walzwerken, an Papiermaschi- nen u. dgl., ferner für Blattfedern der Automobile	140
4	Getriebefett; s. auch Tabelle 77, S. 348, Nr. 5	Getriebe und Zahnradvorgelege der Kraftfahrzeuge dgl. für Reichswehr, Post und BVG	85 120
5	Maschinenfett (Staufer- fett) hell oder dunkel	Alle Stellen, an denen Ölschmierung nicht möglich ist	hell 75, dunkel 65
6	Wagenfett	Achsen von Lastwagen und Fuhr- werken aller Art, Kraftwagen- anhängern, landwirtschaftlichen Ma- schinen, Förderwagen mit offenen Lagern	60—80
7	Förderwagenspritzfett	Bergwerksförderwagen mit Patent- achsen oder Rollenlagern	50—70
8	Drahtseil-, Trommelseil- fett; s. auch Tabelle 75, S. 343, Nr. 3	Drahtseile von Seilbahnen, Seil- trieben, Kränen, Trossen, Hochofen- (Gicht-) und sonstigen Aufzügen	50
9	Koepe-seilfett	Adhäsionsfett bei Koepeförderung	—
10	Hanfseilfett	Hanfseile in Bergwerken, große Seil- antriebe usw.	60
11	Kammradfett, Zahnradfett	Zahngetriebe und Kammräder an Walzenstraßen, Rollgängen und Straßenbahnwagen usw.	45, s. Bem.

fette nach den Richtlinien 1928.
sind mit ☉ bezeichnet.)

Asche nicht über %	Wasser nicht über %	Feste Fremd- stoffe und mineralische Zusätze nicht über % ☉	Bemerkungen
4	0,5	0,5, s. Bem.	Fließpunkt nicht < 130°. SZ. nicht > 1. Wo keine Wärmestrahlung oder -leitung, z. B. bei Straßenbahnmotoren, können Fließ- und Tropfpunkt entsprechend nied- riger gewählt werden. Frei von Sand und sonstigen schleifenden Bestandteilen.
3	2	0,5	Bei ganz leichten Kugellagern empfiehlt sich Verwendung von reinem Vaseline. Säurezahl nicht über 1.
4	0,5	0,5	Fließpunkt nicht unter 120°. Wo Wärme- strahlung der glühenden Blöcke bei Roll- gängen, bei Gießereiwagen u. dgl. die Verwendung von Heißlagerfett bedingt, empfiehlt es sich wegen Rückstands- bildung, die Füllung des Lagers nach gründlicher Reinigung etwa alle 3 Monate zu erneuern.
4	2	0,5, s. Bem.	Muß frei sein von Sand und sonstigen schleifenden Bestandteilen.
2	0,5	—	—
4	4	0,5, s. Bem. zu Nr. 4	Bei den Wasserfetten (Emulsions- und Kolloidfetten) ist der Wassergehalt wesent- lich höher. — Es empfiehlt sich, keine gelb- gefärbten, sondern naturfarbige Fette zu kaufen.
6	6	3	Ist in besonderen Fällen die Beschwerde- ung (z. B. zur Vermeidung der Schwimmfähig- keit) notwendig, so ist sie mengenmäßig im Angebot anzugeben. Der Aschengehalt erfährt durch die Beschwerde eine Er- höhung. Über Wasserfett s. Bem. bei Nr. 5.
4	8	3	Bem. s. Nr. 6.
6	6	3	Über Beschwerde s. Bem. zu Nr. 6. Säurezahl nicht über 1.
1	0,5	1	Säurezahl nicht über 1.
6	6	3	Gehalt an Harz und harzähnlichen Stoffen schwankt nach Art der verwendeten Rohstoffe ☉.
6	6	3	Tropfpunkt für Zahnradfett für Straßen- und Kleinbahnen nicht unter 90°. Ein Zusatz von Graphit ist, sofern im Angebot mengenmäßig angegeben, nicht als fester Fremdstoff anzusprechen; der Aschengehalt erfährt dann eine entsprechende Erhöhung.

Fortsetzung der Tabelle 8.

Nr.	Schmiermaterial	Verwendung für	Tropfpunkt nicht unter ° C
12	Kaltwalzenfett	Zusatzschmierung bei Kaltwalzen, ferner für Rollgänge, Kippen usw.	50
13	Heißwalzenfett	Lager und Zapfen der Feinblechwalzen	s. Bem.
14	Walzenfettbriketts	Walzenzapfen der Kaltwalzen, ferner für Rollgänge und Kippen	80
15	Hochschmelzende Walzenfettbriketts	Lager und Zapfen der Feinblechwalzen	120
16	Dampfhahnfett	Dichtung der Dampfhähne	120
17	Zieh fett	Trocken- oder Naßziehen von Drähten	70

2) Aschenbestimmung¹. 1. Schnellmethode (direkte Veraschung): 2,5 g Fett werden im gewogenen Porzellantiegel oder, bei Abwesenheit von Blei- und Zinkseifen, im Platintiegel langsam verbrannt und dann erhitzt, bis die nach dem Erkalten gewogene Asche frei von Kohlenstoff ist.

2. Alternativmethode (Sulfat-Asche). Das Fett wird wie unter 1. verbrannt, bis die Kohle annähernd verschwunden ist. Der Rückstand wird im Tiegel mit Wasser behandelt; aus einer Pipette wird ein geringer Überschuß verdünnter Schwefelsäure zugegeben, wobei der Tiegel soweit wie möglich mit einem Uhrglas bedeckt wird. Der Tiegel wird auf einem Dampfbad so lange erwärmt, bis das Schäumen aufgehört hat. Das Uhrglas wird mit Wasser in den Tiegel abgespült, dessen Inhalt, mit Methylorange geprüft, freie Säure enthalten soll. Dann wird zur Trockne eingedampft und bei schwacher Rotglut geglüht unter Zusatz kleiner Stücke trockenen Ammoncarbonats, um den Überschuß an SO_3 fortzujagen.

Die Auswaage ist anzugeben als „Prozent Asche als Sulfat“. Diese Methode gibt besser übereinstimmende Ergebnisse, erfordert aber mehr Zeit und Arbeit. Weitere Untersuchung der Asche erfolgt in üblicher Weise.

3) Bestimmung der Füllstoffe. 1. Bei Abwesenheit von Gips wird die Probe in ein kleines Becherglas eingewogen, mit 50 ccm 10%iger HCl versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Seifenklumpen zersetzt sind und die obere Schicht klar ist. Wenn ungelöste anorganische Substanz oder andere Füllstoffe vorhanden sind, werden beide Schichten durch einen Goochtiegel filtriert, mit Wasser, Petroläther und zuletzt mit starkem Alkohol nachgewaschen, wobei der Waschkohol getrennt aufzufangen und zu beseitigen ist. Der Tiegel wird dann bei 120° getrocknet und gewogen. Auswaage: Prozent ungelöster Substanz (Graphit, Talkum, Asbest, Holzmehl usw.).

¹ Nach der A.S.T.M.-Vorschrift ist die Aschenbestimmung nicht in den gewöhnlichen Analysengang einzubeziehen, da sie oft sehr unsichere Resultate liefert. Sie soll auch in der Regel überflüssig sein, weil die daraus zu ziehenden Schlüsse sich leichter und sicherer aus der Bestimmung der Füllstoffe und des Seifengehaltes ergeben.

von Seite 388.

Asche nicht über %	Wasser nicht über %	Feste Fremd- stoffe und mineralische Zusätze nicht über % ☉	Bemerkungen
6	6	3	Über Graphitzusatz s. Bem. zu Nr. 11.
6	Nur Spuren	0,5	Flammpunkt nicht unter 250°. Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow nicht unter 60°.
6	6	3	Über Graphitzusatz s. Bem. zu Nr. 11. Erweichungspunkt nicht unter 50°.
6	Nur Spuren	3	Über Graphitzusatz s. Bem. zu Nr. 11. Erweichungspunkt nicht unter 80°.
2	3	0,5	Über Graphitzusatz s. Bem. zu Nr. 11.
5	2	—	Gehalt an pflanzlichen und tierischen Ölen und Fetten: je nach Werkstoff und Zug: Bestimmung ist wichtig für Preisbeurteilung ☉. Unter wasserlöslichem Zieh fett versteht man eine Öl- oder Fettemulsion in der 4—6fachen Menge Wasser. Es muß sich mit schwefelsäurehaltigem Wasser leicht ohne Flocken- und Klumpenbildung verdünnen lassen. Säurezahl nicht über 0,4.

2. Bei Anwesenheit von Gips als Füllstoff sind die nach β 1. erhaltenen Resultate zu niedrig, da Gips in HCl etwas löslich ist. In diesem Falle werden 5 g Fett in einem kleinen Becherglas mit 50 ccm Petroläther und 25 ccm konz. HCl so lange erwärmt, bis alles gelöst ist. Nach dem Abkühlen wird die untere Schicht nach klarer Trennung (Scheidetrichter) in ein Becherglas abgezogen und die obere Schicht zweimal mit je 20 ccm 10%iger HCl gewaschen, die dann zu der ersten Salzsäurelösung hinzugefügt werden. Diese wird dann auf dem Wasserbad bis fast zur Trockne eingedampft, mit 150 ccm Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit 10 ccm 10%iger Bariumchloridlösung versetzt. Das gefällte BaSO_4 wird wie üblich zur Wägung gebracht und auf % Gips (als $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) umgerechnet.

γ) Glycerinbestimmung. Falls festzustellen ist, ob das Maschinenfett aus Neutralfett oder aus Fettsäuren hergestellt ist, wird Lösung A (s. Tabelle 87) mit trockener Soda im Überschuß versetzt, um alle Metalle zu fällen.

Die ganze Masse wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mehrmals mit starkem Alkohol extrahiert; die vereinigten Alkoholextrakte werden filtriert und der Alkohol verdampft. Dieser Rückstand enthält fast alles Glycerin und etwas Kochsalz. Die An- oder Abwesenheit von Glycerin im Rückstand wird durch geeignete Prüfungen (s. S. 839) festgestellt.

Amerikanische Lieferbedingungen für Mineralschmierfette und Graphitschmierfette¹.

Mineralschmierfette für Stopfbüchsen, Kugel- und Rollenlager dürfen höchstens 0,1% Füllmittel (ungebundenen Kalk) enthalten und bei der Korrosionsprüfung, auf ein blankes Kupferblech (25 × 25 mm) gebracht, nach 24 h keine grüne oder braune Verfärbung geben. Der Mineralölbestandteil soll eine Viscosität von mindestens 125 Saybolt-sec bei 54° C, einen Flammpunkt (Cleveland) von mindestens 171° C (340° F) und einen Brennpunkt von 188° C (370° F) zeigen. Der Graphitgehalt der Graphitschmierfette soll 2—3% betragen.

¹ Auszug aus Techn. Paper 323 B, U.S. Government Master Specification for Lubricants and liquid Fuels. Washington 1927.

Außerdem gelten noch folgende besonderen Vorschriften für die Fette verschiedener Konsistenzgrade:

Tabelle 89. Amerikanische Vorschriften für Schmierfette.

Art des Fettes	Wasser höchstens %	Penetration nach Durchkneten (worked)	Asche als Sulfat höchstens %	Mineralölgehalt mindestens %
hart . . .	2,0	190—230	8,5	75,0
mittel . . .	2,0	240—290	6,0	80,0
weich . . .	1,5	300—355	5,0	85,0

Schmierfette für Kurbelzapfen, Führungsstangen und Antriebsachsen sollen mindestens 40% (das letztere 45%) Seife enthalten und gelblich (das letztere grünlich) gefärbt sein. Freies Alkali 0,5—2,5%, berechnet als NaOH; Wasser, Glycerin und Verunreinigungen höchstens $33\frac{1}{3}\%$ vom Gewicht der trockenen Seife.

Tabelle 90. Analysendaten russischer Schmierfette¹.

Bezeichnung	Verwendung für	Tropf- punkt nicht unter ° C	Asche nicht über %	Sonstige Eigenschaften
Solidol „L“	Stauferbuchsen und andere Schmiervorrichtungen, wo ein flüssiges Schmiermittel nicht haftet bzw. nicht erwünscht ist	70	5,0	Wasser nicht > 3,0%
Solidol „T“	wie Solidol „L“	80	5,0	dgl.
Graphitfett	Getriebe und Ketten	70	—	dgl.
Briketts	den gewalzten Wellen- hals bei Heißwalzen	—	—	Schmp. (Kraemer-Sarnow): > 145°.
Sebonaft	—	38	—	—
Seilschmiere	Hanf-, Manila- und Baumwollseile	38	—	—
Techn. Vaseline	—	40	0,5	Farbe: dunkel- (zimt-) braun. Reaktion: neutral oder schwach alkalisch. In 4facher Menge Benzin ohne Rückstand löslich, klar durchsichtig.
Wagen- (Achsen-) Fett	Achsen (Wagen)	90	—	—

X. Graphitschmiermittel.

1. Technologisches.

Graphit allein oder in Mischung mit Talkum oder Schmierfetten findet Verwendung zum Schmieren von Lagern, die hohen Temperaturen und hohen Belastungen ausgesetzt sind, sowie beim Einlaufenlassen von Lauf-
flächen und bei Maschinen, bei denen eine Ölschmierung nicht in Frage

¹ J. Diestenfeld: Petroleum 24, 766 (1928).

kommt, z. B. einigen Textilmaschinen und Maschinen zur Herstellung von Schokolade. Ferner wird Graphit in wachsendem Maße als Zusatz zu Schmierölen verwandt, welche in zeitweise hochbelasteten und der Gefahr des Eintritts der halbflüssigen oder trockenen Reibung ausgesetzten Lagern

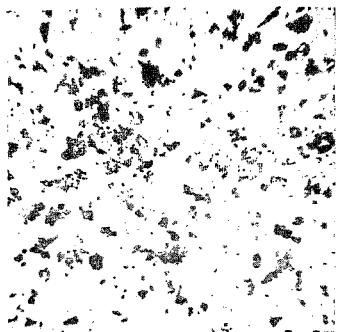


Abb. 157. Amorphe Quarzteilchen, für eine weiche Stahlwelle unschädlich.

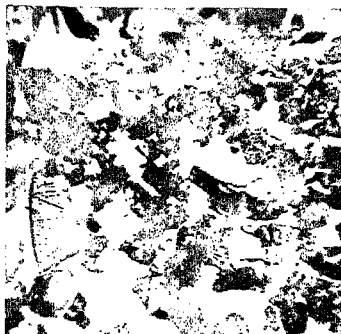


Abb. 158. Große Quarzteilchen, welche die in Abb. 159 gezeigten Korrosionen hervorrufen.



Abb. 159. Weiche Stahlwelle, durch grobe, im Graphit enthaltene Quarzteilchen (Abb. 158) korrodiert.

benutzt werden (vgl. S. 317)¹. Die Anwendung des Graphits zum Herabsetzen der Temperatur von heißlaufenden Lagern ist zum Teil auf sein etwa 40mal größeres Wärmeleitvermögen (0,0117) gegenüber demjenigen von Öl (0,00029) zurückzuführen.

¹ Weger: Abh. naturhist. Ges. zu Nürnberg 1864; Weger: Der Graphit. Berlin 1872; C. F. Mabery: Lubrication and Lubricants, 1910; Ubbelohde: Petroleum 7, 938 (1911/12); 8, 683/84 (1912/13); Monatsbl. Berl. Bez.-Ver. Dtsch. Ing., Sitzg. 9. 6. 1915; Ed. Donath: Graphit. Wien: Franz Deuticke 1907; Ed. Donath u. A. Lang: Berg- u. hüttenm. Jb. 65, Heft 2, 53f. (1917); D. Holde: Chem.-techn. Wehschr. 1918, Nr. 1/2; R. Cordebas: Chim. et Ind. 1930, 1092; O. Walger u. E. Schneider: Ber. üb. betriebswiss. Arb., Bd. 3. VDI-Verlag 1930; O. Walger: Maschinenbau 9, 137 (1930); Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 76, 207 (1932); H. Karplus: Maschinenbau 10, 199 (1931); Petroleum 29, Nr. 16, 1 (1933).

Der Graphit bewirkt eine Verbesserung der Gleitflächen durch Ausfüllung der Poren, weshalb auch der Ölverbrauch infolge der verringerten Reibung herabgesetzt wird. Allerdings können bei Gegenwart scharfkantiger Quarzteile im Naturgraphit die Lager stark korrodiert werden, während feine, amorphe Quarzteile nicht schädlich wirken (s. Abb. 157—159). Bei nicht kolloidem Graphit, der möglichst feinschuppig sein muß, dürften die feinen flachen Graphitschuppen einen gewissen Abstand der aufeinandergepreßten Gleitflächen bewirken und dem Öl dadurch den Zutritt zwischen die Gleitflächen erleichtern. Man verwendet jedoch jetzt in Mischung mit Ölen kaum noch Naturgraphit, sondern nur die aschefreien künstlichen Acheson-Graphite in kolloider Form (als Aquadag oder Oildag)¹ oder nach dem Verfahren von Karplus aus Naturgraphit hergestellten kolloiden Graphit (Kollag)², und zwar in solchen Mengen, daß die gebrauchsfertige Mischung 0.05—0.2% Kolloidgraphit enthält. Die feinschuppige Struktur des Graphits erstreckt sich bis in das ultramikroskopische Gefüge der Graphitteilchen und befähigt sie, festhaftende Überzüge zu bilden³. Größere Graphitzusätze können Ausscheidungen in den Schmiervorrichtungen, Schmierkanälen und Schmiernuten veranlassen. Sehr gut hat sich reiner Graphit als fettsparender Zusatz zu konsistenten Fetten bewährt, bei denen keine Entmischung stattfinden kann.

Alle länger aufbewahrten Ölkolloidgraphite sonderten nach älteren Beobachtungen von Holde⁴ in der oberen Schicht klares Öl ab. Dieser Vorgang wird durch koagulierende Einflüsse des Verdünnungsöles, auch wenn dieses absolut neutral ist, mehr beschleunigt⁵ als durch die Teilchengröße des kolloiden Graphits.

Nach H. Karplus⁶ können mittels der inzwischen verbesserten Fabrikationsmethoden heute kolloide Ölgraphite hergestellt werden, welche auch in gebrauchsfertigem Zustand bei längerem Stehen kein Öl absondern.

In Wasser suspendierte kolloide Graphite (z. B. Aquadag oder Kollag [wässrig]) dienen als Bohr- und Gleitflüssigkeiten für Metallbearbeitung usw.

Der Gehalt an kolloidem Graphit beträgt nach Angabe der Herstellerfirmen bei Oildag 8.5—15.1%, bei Kollag 10%, bei Auto-Kollag etwa 2.5%, bei Hydro-Kollag 20%, bei Kohydrol 20%, bei Hadurolit 4%, bei Hadurolan 7.5% und bei Haduraqua 12%.

2. Untersuchung.

a) Trockene Graphite.

Trockene Graphite werden auf äußere Eigenschaften (Feinheitsgrad), Wasser-, Asche- und Kohlenstoffgehalt, auf Menge der in der Asche enthaltenen Quarzteile und auf deren mikroskopische Beschaffenheit geprüft.

¹ E. G. Acheson: D.R.P. 191840 (1907), 218218 (1907); Acheson Oildag Co.: D.R.P. 262155 (1912); s. auch Holde, 6. Aufl., S. 289.

² H. Karplus: D.R.P. 292729 (1913), 293848 (1913); s. auch Holde: ebenda.

³ H. Freundlich: Chem.-Ztg. **40**, 358 (1916); Kohlschütter: Ztschr. anorgan. allg. Chem. **105**, 35, 121 (1918); H. Karplus: Maschinenbau **5**, 1122 (1926); Petroleum **25**, 375 (1929).

⁴ S. dieses Buch, 5. Aufl., S. 330; 6. Aufl., S. 290.

⁵ Holde u. K. Steinitz: Ztschr. Elektrochem. **23**, 116 (1917); Wa. Ostwald: Motorfahrer **1915**, Nr. 47, 3f.; H. Freundlich: Motorfahrer **1916**, Nr. 9, 3.

⁶ Briefl. Mitt. vom 8. 2. 1933.

Acheson- und Kollaggraphit enthalten in der Regel nur Spuren Asche, die meisten nichtkolloiden Graphite bis 60 %; diese besteht aus Glimmer, Ton und Quarz und ist, je nach dem Eisengehalt, grau bis braun gefärbt.

α) Hygroskopische Feuchtigkeit. 1 g Graphit wird im Porzellantiegel im Toluolbad auf 105° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt (etwa 1 h). Der Gewichtsverlust schwankt stark, z. B. von 0,08—1,53 %.

β) Aschengehalt und Quarzteile. Die nach α) getrocknete Probe wird im elektrischen Muffelofen oder mit dem Gebläse, evtl. unter Überleiten eines trockenen Sauerstoffstromes, auf helle Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die freien Quarzteile werden aus der Asche durch Schmelzen mit Ammoniumpyrosulfat $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7]$ bei etwa 420° und Auswaschen der aufgeschlossenen Kieselsäure mittels stark verdünnter salzsäurehaltiger Fluorwasserstoffsäure (50 Vol. HCl [1,06] und 1,5 Vol. starker Flußsäure) entfernt. Die nicht aufgeschlossenen Quarzteile werden im durchfallenden Licht bei mäßiger (z. B. 82facher) Vergrößerung mikroskopisch geprüft.

γ) Kohlenstoffgehalt wird nach Liebig durch Verbrennung im Sauerstoffstrom ermittelt; wegen der Schwerverbrennlichkeit des Graphits ist bis zur hellen Rotglut und mehrere Stunden, am besten im Porzellan- oder Quarzrohr, zu erhitzen.

b) In Wasser suspendierte Graphite.

Für ihre Bewertung ist die Haltbarkeit der Suspension maßgebend (s. S. 400). Der Graphitgehalt wird nötigenfalls durch Ausfällen des Graphits mit einem Elektrolyten (z. B. Essigsäure), Abfiltrieren, Trocknen und Wägen des Niederschlages ermittelt.

c) Oleosole.

α) Unterscheidung von kolloiden und nichtkolloiden öligen Präparaten. Oleosole geben in Öl-Benzin- oder -Benzollösung dunkle Filtrate im Gegensatz zu größeren Graphit-Ölsuspensionen; zur genaueren Unterscheidung wird nach Karplus wie folgt gearbeitet:

0,25—0,5 g des Handelspräparats werden mit der 300—1000fachen Menge Benzol kräftig geschüttelt. Die Lösung läßt man im Standzylinder je nach der Höhe der Flüssigkeitssäule 24—72 h stehen und dekantiert dann die Flüssigkeit vom Bodensatz. War das Präparat kolloid, so ist der Bodensatz äußerst gering und zeigt keine mit dem bloßen Auge oder einer starken Lupe erkennbaren, für nichtkolloide Graphite charakteristischen Graphitkrystalle (Schuppen), sondern nur amorphe Flocken, die sich leicht durch Schütteln in Benzol zerteilen lassen. Bei Präparaten, die vollkommen oder nahezu frei von kolloiden Teilen sind, enthält die über dem Boden stehende Lösung nach einigen Tagen nur sehr wenig Graphit; der Graphit hat sich dann fast ganz in Form von schuppig-krystallinischen, glitzernden Teilchen zu Boden gesetzt.

β) Prüfung der Stabilität der Kolloidgraphit-Öle. Da die Haltbarkeit der kolloiden Graphit-Ölsuspensionen (sog. Graphit-Oleosole) sehr von der Beschaffenheit des Schmieröls abhängt, welchem die Präparate bei der späteren praktischen Verwendung zugesetzt werden, müssen die Stabilitätsprüfungen an Mischungen mit den für die praktische Verwendung in Frage kommenden Schmierölen vorgenommen werden.

Zu diesem Zweck werden die käuflichen Kolloidgraphitpräparate mit so viel Öl vermischt (unter gründlichstem Rühren bis zur Homogenität der Mischung), daß der Graphitgehalt der Mischung 0,05—0,15 % beträgt. Für die Prüfung verwendet man 20—30 cem der Mischung.

Prüfung bei Zumischung heller Öle¹. Die Mischung wird in einem etwa 3 cm weiten Meßzylinder erschütterungsfrei aufgestellt und von Tag zu Tag im durchfallenden Licht unter vorsichtigem Neigen des Zylinders beobachtet. Etwaige

¹ Holde u. K. Steinitz: l. c.

Entmischungserscheinungen und Koagulationen werden unter Angabe der entmischten Schichtenhöhen notiert. Ist die Mischung nach 3—4 Tagen noch flockenfrei, so genügt sie den Anforderungen der Praxis. Wenn auch nach 2—3wöchigem Stehen keine sichtbare Entmischung stattgefunden hat, wird noch durch Kippen des Zylinders die Menge des etwaigen Bodensatzes kontrolliert. Beim Fehlen eines solchen ist die Mischung als weitgehend haltbar anzusprechen. Sehr geringe Bodensätze, wie sie bei jedem kolloidalen Graphit durch Niederfallen der größeren Teile (Größe bis 6μ) entstehen, sind belanglos.

Prüfung bei Zumischung dunkler Öle¹. Die mit dem Öl verdünnten, gut durchgemischten Proben der Graphit-Oleosole werden in 3 cm weiten Standzylindern der Ruhe überlassen. Gleich nach dem Ansetzen sowie nach 4 Wochen werden in Höhe von je 1 cm unter der Oberfläche und über dem Boden Proben von 1—3 g mit Pipetten abgenommen, die weite Öffnungen und Marken zur Fixierung der Eintauchtiefe besitzen. Die Proben werden in einem Erlenmeyerkolbchen gewogen; nach dem Verdünnen mit Benzol werden ihre Graphitgehalte nach der unten beschriebenen Methode ermittelt. Je geringer die Abnahme des Graphitgehalts in der oberen Schicht nach längerem Stehen und je geringer die Zunahme des Graphitgehalts in der Bodenschicht, um so haltbarer ist das Oleosol.

γ) Bestimmung des Gehaltes an Graphit und an Öl durch adsorptive Filtration der feinsten Graphitteilchen mittels Bleicherde². Etwa 0,5 g des ölhaltigen Graphitpräparates werden mit 50 ccm Benzol verrührt und in einem bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Glasfiltertiegel durch eine etwa 0,5 cm hohe Schicht schwach geglähter, sehr feimpulvriger Bleicherde (z. B. Floridin XNS oder Terrana extra) filtriert. Die Benzollösung der Graphitsuspension wird, nachdem etwas reines Benzol durch das Filter gegossen wurde, sofort ohne weiteres Stehenlassen durch den Goochtiegel abgesaugt. Der zurückbleibende Graphit wird mit heißem Benzol und zuletzt mit heißem Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform gewaschen, um die adsorbierten färbenden Teile des Öles zu entfernen. Die Menge des abfiltrierten Graphits wird durch Wägen des bei 105° wiederholt getrockneten Tiegels (+ Graphit) ermittelt. Die Differenz gegenüber der Einwaage ergibt den Ölgehalt.

Q. Härteöl (Vergüteöl).

Zum Härten wird Stahl (häufig in einem Bade aus geschmolzenem Salz) auf 800—900° erhitzt und dann durch Eintauchen in ein Kühlbad abgeschreckt. Für manche Stahlsorten (niedrig legierte Manganstähle), deren „kritische Abkühlungsgeschwindigkeit“ sehr groß ist, muß zur Erzielung genügender Härte Wasser zum Abschrecken benutzt werden; bei den meisten modernen Stahlsorten (Chrom-, Nickel-, Wolframstählen) verwendet man aber statt Wasser, das infolge seiner hohen Wärmeleitfähigkeit und spezifischen Wärme zu schroff wirkt und dadurch leicht zu Rißbildungen führt, als Kühlbad Öl, wobei sich ein sehr gleichmäßiges, feinkörniges, dichtes Gefüge von hoher Zähigkeit und Festigkeit bildet, ohne daß Spannungen im Material auftreten. Früher diente als Härteöl allgemein Rüböl oder ein Gemisch von Rüböl mit Mineralölraffinat, sog. technisches Rüböl, heute aber überwiegend Mineralöldestillat. Große Stahlwerke verwenden als Härteöl auch durch Mischungen mit Stellölen auf die vorgeschriebenen Eigenschaften eingestellte, je nach Bedarf eingeengte Erdölrückstände. In reinem Rüböl oder in leicht zersetzlichen Mineralölen gehärtete Stahlteile sind stets mit einer schwarzen Kruste (zersetztem Öl) überzogen und bedürfen daher einer Nachbearbeitung. Um die Stahlteile (z. B. Zahnräder für Uhren und ähnliche Teile von Feinmechanismen) nach der Härtung ohne Reinigung

¹ Freundlich: Chem.-Ztg. 40, 358 (1916). ² Holde u. Steinitz: l. c.

einbauen zu können, muß man sog. „Blankhärteöle“ verwenden, welche durch Entfernung der leicht zersetzlichen Bestandteile stabilisiert sind¹. [Für die Prüfung der Zersetzlichkeit käme vielleicht die Verkokungsprobe von Conradson (S. 257) in Frage.] Im übrigen spielen bei einem Härteöl die physikalischen Eigenschaften die Hauptrolle, nämlich Flammpunkt, Viskosität, Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme und Verdampfungswärme. Die thermischen Eigenschaften der gebräuchlichsten Kühlmittel sind in Tabelle 91 angegeben.

Besonders gut bewährt hat sich Schieferöl, weil bei gleichem Flammpunkt seine Viskosität geringer ist als diejenige anderer Mineralöle. Je geringer aber die Viskosität ist, um so weniger Öl bleibt beim Herausnehmen aus dem Kühlbad an den Werkstücken haften.

Nach neueren praktischen Erfahrungen² ist Rüböl den nach einem Sonderverfahren (Edeleanu) hergestellten Mineral-Härteölen auf die Dauer nicht überlegen. Seine Wärmekapazität ist, nach den (allerdings sehr spärlichen) Angaben über die spez. Wärme von Ölen bei höheren Temperaturen³ zu urteilen, nicht größer als diejenige der Mineralöle, und für die konvektive Wärmeableitung ist die geringere Viskosität der Mineralöle bei hohen Temperaturen zweifellos günstiger. Außerdem neigt aber Rüböl dazu, allmählich durch Oxydation zu verharzen, besonders rasch unter dem Einfluß von Salzen aus den Salzbad-Härteöfen; hierdurch nimmt seine Viskosität mit steigender Benutzungsdauer noch erheblich zu.

Die Anforderungen nach den „Richtlinien“ an Härte- und Vergüteöle s. Tabelle 92, S. 399.

R. Bohr- und Schneideöle, Flüssigkeiten für hydraulische Pressen.

I. Verwendung, Zusammensetzung.

Zum Schutz der Werkzeuge gegen allzu rasche Abnutzung verwendet man beim Bohren, Fräsen und Schneiden von Metallen sowie beim Ziehen von Drähten, Wellen und Röhren jetzt allgemein wässrige Mineralölemulsionen⁴,

¹ K. Krekeler: Hauptvers. d. DVM-Aussch. 9, 27. 4. 1932; Krekeler u. F. Rapatz: Petroleum 28, Nr. 17, 4 (1932); Krekeler: Öl im Betrieb, S. 45. Berlin: Julius Springer 1932.

² Krekeler: Schweizer Verband Materialprüf.-Techn., Ber. 21, 22 (1931); Krekeler u. Rapatz: Arch. Eisenhüttenw. 5, Heft 3, 173 (1931/32).

³ N. Karawajew: Petroleum 9, 1114 (1914); vgl. auch S. 748.

⁴ Bingham: Cutting Fluids, Techn. Paper Nr. 204, Bureau of Standards, 1921, S. 76; Copeland: Journ. chem. metallurg. Engng. 17, 25 (1927); H. L. Kauffman: Oil Gas Journ. 28, Nr. 4, 46 (1929).

Tabelle 91. Thermische Eigenschaften von Kühlflüssigkeiten.

Kühlmittel	Wärmeleit- vermögen $\times 10^4$	spez. Wärme zwischen 0 und 100°	Ver- dampfungs- wärme cal/g
Mineralöl (Paraffinöl)	3,46 (17°)	0,4—0,5	70—75
Petroleum	3,82 (17°)	0,4—0,5	70—75
Rüböl	unbekannt	0,50	—
Wasser	14,3 (20°)	1,00	539

welche gleichzeitig kühlend und schmierend wirken. Die zur Herstellung dieser Emulsionen dienenden sog. „wasserlöslichen“, in Wirklichkeit mit Wasser nur emulgierbaren Öle (Bohröle) enthalten gewöhnlich nur etwa 90 % Mineralöl, daneben Seifen von Ölsäure, Naphthensulfosäuren, sulfonierten fetten Ölen oder flüssigen Harzen (d. h. Harzsäuren aus den Ab-laugen der Natronzellstoffkochung); um völlig klare Öle zu erhalten, setzt man ihnen außer der Seife häufig Alkohol oder etwas freie Ölsäure zu. Auch andere Alkohole, z. B. Methylhexalin, Amylalkohol¹, Fenchylalkohol², höhere, aus flüssigen Wachsen abgeschiedene, bzw. durch Hochdruckhydrierung von Fettsäuren (S. 822) erhaltene Fettalkohole sowie deren Sulfonierungsprodukte wurden als Zusätze bzw. Emulgatoren vorgeschlagen³. Die etwa 2–10 % Öl enthaltenden Emulsionen haben nach Versuchen von Schlesinger gegenüber reinem Wasser — das natürlich noch stärker kühlt — den Vorzug, daß sie die damit behandelten Werkstücke vor dem Nachrosten schützen. Wenn sie aus gutem Material hergestellt sind, greifen sie die Gußeisen und Stahl bedeutend weniger an als die früher viel benutzten Schmierseifenlösungen⁴. Bohrfette verhalten sich ebenso wie Bohröle, enthalten jedoch trotz ihrer festeren Konsistenz häufig mehr Wasser als diese; es sind auch Bohröle im Handel, welche bis zu 50 % Wassergehalt aufweisen, weshalb Bestimmung desselben von Wichtigkeit ist.

Für höhere Beanspruchungen, wie schnell laufende Automaten, verwendet man noch vielfach reines Rüböl oder Mischungen von Mineralöl und Rüböl. Die sog. Automaten- und Decolletageöle enthalten fast durchweg mehr oder weniger Rüböl. Man erzielt z. B. bei Schraubenautomaten mit reinem Rüböl, besonders bei Verarbeitung von hartem Material, einen viel saubereren und glatteren Schnitt, und die Werkzeuge werden weniger abgenutzt als bei Verwendung von Mineralöl oder Fett-Mineralölmischungen. Reines fettes Öl ist daher für sehr glatte Schnitte, z. B. feinere Gewin-arbeiten, unentbehrlich.

Nach Krekeler⁵ zeigten verschiedene im Betrieb verwendete Öle sehr verschiedene Fähigkeit, die Werkzeuge vor Abnutzung zu bewahren. Z. B. konnten bei Verwendung von reinem Rüböl mit dem gleichen Werkzeug etwa 6mal soviel Zähne geschnitten werden wie mit einem anderen, ungeeigneten Öl. Andererseits zeigt Rüböl Mängel durch seine Oxydierbarkeit (Verharzung), die wohl durch das bei der Arbeit entstehende Metallpulver noch katalytisch begünstigt wird, sowie durch seine Eigenschaft, das feinverteilte Metall gewissermaßen zu „flotieren“ (s. S. 973).

Zu den bisher bekannten Bohrölen kommt seit kurzem noch das „Topöl“, d. h. ein leichtflüssiges, schwefelhaltiges rohes Mineralöl bestimmter Provenienz, dem durch Abtoppen die leichten Benzin- und Petroleumanteile genommen sind. Dieses Topöl ergab gegenüber reinem Rüböl bei schnell laufenden, höchstbeanspruchten Automaten eine Leistungssteigerung bis zu 100 % und gleichzeitig stark verminderte Abnutzung der Werkzeuge.

¹ F. W. Klever: D.R.P. 174906 (1905).

² H. Nördlinger, Flörsheim.

³ W. Schrauth: D.R.P. 371293 (1921); vgl. auch Bad. Anilin- u. Soda-fabrik: D.R.P. 336358 (1917); W. Schrauth: Chem.-Ztg. 55, 3, 17 (1931).

⁴ Vgl. Holde: Unters. d. Schmiermittel, 1. Aufl., 1897. S. 219.

⁵ Krekeler: Hauptvers. d. DVM-Aussch. 9, 27. 4. 1932; Öl im Betrieb, S. 25. Berlin: Julius Springer 1932.

Nach Kauffman¹ zeigt das Grundöl, ein Asphaltbasisöl: $d_{15} = 0,917$, Flammpunkt 168° C, Brennpunkt 196° C, $E_{37,8} = 6$, Stockpunkt — 18° C, Conradsontest 0,04%. Aus diesem Grundöl wurden folgende Mischungen hergestellt:

Mischung Nr.	Lardöl %	Mineralöl %	Viscosität Saybolt-sec bei 100° F	Stockpunkt nicht über °C
I	40	60	175—185	— 4
II	30	70	180—190	— 4
III	20	80	185—195	— 4
IV	7,5	92,5	etwa 190	— 4

Die Mischung II hat $d_{15} = 0,916$, Flammpunkt 177° C, Brennpunkt 202° C, Conradsontest 0,41%.

Spezialschneideöle aus 30% Lardöl und 70% gebleichtem Paraffinöl haben Flammpunkt nicht unter 191° C, $E_{37,8} = 4,6 - 5,2$, Stockpunkt nicht über + 2° C, Verseifungszahl 58—60.

Bei Messingbearbeitung wird Wasser, in anderen Fällen auch Milch als Kühlflüssigkeit benutzt. Über die zweckmäßigsten Kühl- und Schmiermittel für die verschiedenen Metallbearbeitungsverfahren s. Tabelle 92.

Tabelle 92. Anforderungen an Öle für die Metallbearbeitung nach den Richtlinien 1928.

Nr.	Bezeichnung	Verwendung	Geforderte Eigenschaften	Bemerkungen
1	Härte- und Vergüteöl	Zum Härten und Vergüten von Werkzeugen, hochbeanspruchten Maschinenteilen usw.	d_{20} nicht über 1,00, Flammpunkt o. T. nicht unter 180°, E_{50} nicht über 6 (zum Anlassen höherviscoses Öl), Wasser nicht über 0,1%, feste Fremdstoffe höchstens 0,01%	Destillat, Rückstandsöl oder gefettetes Öl. Für kleinere Stücke empfiehlt sich die Verwendung von Petroleum, Gasöl, Schieferöl, Gelböl und Steinkohlenschmieröl.
2	Kühlöl und Bohröl (wasserlösliches Öl) (Mit Wasser nicht mischbares Öl s. S. 344, Tab. 76, Nr. 5)	rein oder vermischt mit Wasser zum Kühlen von Fräsern, Bohren usw. und als Zusatz zum Preßwasser	Gesamtfettgehalt (fette Anteile + Mineralöl) mindestens 85%, Aschehöchstens 4%	Soll sich in jedem Verhältnis mit Wasser mischen. Die 10%ige Ölemulsion darf sich auch nach 3tägigem Stehen bei Zimmertemperatur nicht entmischen. — Das unverdünnte Bohröl darf nach 24-std. Stehen bei Zimmertemperatur in offener Glas- oder Porzellanschale keine Trübung durch ausgeschiedenes Wasser zeigen. Das so vorbehandelte Bohröl muß sich bei der Mischung mit Wasser genau so verhalten wie das nicht vorbehandelte Öl. — Ein sauber gereinigtes Metallstück, in eine 5%ige Ölemulsion getaucht, soll nach dem Herausziehen auf der ganzen Oberfläche benetzt sein.

¹ Kauffman: l. c.

Auch als Textilöle beim Verspinnen von Garnen usw. werden Emulsionen seifenhaltiger Mineralöle benutzt, welche jedoch im allgemeinen als minderwertig gelten (s. S. 897).

Zum Ziehen von Drähten, Wellen und Röhren benutzt man, wie oben erwähnt, ähnliche Produkte wie zum Bohren, während man früher halbfeste tierische Fette, z. B. Talg in Mischung mit wenig Öl, verwendete. Als Ziehöle zur Herstellung von Wellen und Röhren haben sich auch Teerfettöle sowie graphithaltige Öle bewährt. Anforderungen an Drahtzieh-fette s. Tabelle 88, Nr. 17 (S. 390).

Als Füllflüssigkeiten für hydraulische Pressen bei Festigkeitsprobiermaschinen, in Hammerschmieden, Pressenwerkstätten usw. benutzt man je nach den Umständen reines Wasser, wasserlösliche Öle und Emulsionspasten, reine Mineralöle, Glycerin oder Ricinusöl.

Die Füllflüssigkeiten dürfen die ledernen Dichtungsmanschetten und die Metallteile, z. B. Stahlplunger, der Pressen nicht angreifen. Bei guter Wartung der Maschinen kann man mit Wasser als Füllflüssigkeit gut auskommen. Sog. wasserlösliche Öle geben in 10%iger wässriger Emulsion genügende Sicherheit gegen Rosten. Diese Art der Füllung ist jetzt auch im Großbetrieb, in welchem aber auch wegen sparsameren Verbrauchs salbenartige Emulsionspasten dem wasserlöslichen Öl vorgezogen werden, die meistens übliche.

Auch Zusätze von gutem Mineralöl zum Wasser oder schon ein regelmäßiges Schmieren der Plunger haben sich in solchen Großbetriebswerkstätten bei Verwendung von Wasser als Füllflüssigkeit bewährt, um den Verschleiß der Manschetten auf ein Minimum herabzudrücken.

II. Untersuchung von Bohr- und Schneideölen.

1. Rostschutzvermögen usw.

Gewogene, blank geschmirlgte Gußeisen-, bzw. Stahl- oder Messingplatten, $30 \times 30 \times 3$ mm, werden in Glasschälchen in die zu prüfenden wässrigen Lösungen der Bohröle gelegt, von Woche zu Woche herausgenommen, mit Äther abgespült und die Veränderungen ihres Aussehens und Gewichtes ermittelt. Bei Ölen für hydraulische Pressen ist ferner zu prüfen, ob die Öle außer den in Frage kommenden Metallen auch das Material der Ledermanschetten nicht angreifen.

2. Erstarrungspunkt.

Bohröle sollen bei Zimmertemperatur und mäßig starker Abkühlung homogen flüssig bleiben. Der Zusatz der wasserlöslichen Öle zum Wasser erniedrigt in der Regel den Gefrierpunkt des letzteren; eine 20%ige Ölemulsion ist z. B. noch bei -50° flüssig; deswegen werden wasserlösliche Öle auch statt Glycerin als Füllflüssigkeiten für hydraulische Pressen und Druckleitungen bei tiefen Temperaturen benutzt.

Die Prüfung erfolgt nach den Richtlinien (s. S. 50) an den in der vorgeschriebenen Menge Wasser gelösten Flüssigkeiten. Die Dauer der Abkühlung beträgt 1—4 h.

3. Emulgierbarkeit und Beständigkeit.

Bei Ammoniakseife enthaltenden Ölen zersetzt sich die Seife an der Luft allmählich, und die Emulgierbarkeit läßt alsdann nach. Solche Öle müssen daher in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Ihre Verwendung ist wegen der mangelnden Haltbarkeit zurückgegangen. Bei besseren Bohrölen soll die Emulsion mit Wasser eine haltbare weiße Milch darstellen.

Sofern es sich nur um emulgierbare und nicht um in Wasser klar lösliche Öle handelt, ist die Beständigkeit der 2—5- oder 10%igen Emulsion der Öle nach ein- oder mehrtägigem Stehen zu ermitteln.

Hierzu werden die Emulsionen in Schüttelmeßzylindern aufbewahrt und von Zeit zu Zeit beobachtet, ob und in welchen Mengen Trennungen der Flüssigkeit stattfinden. Seifenhaltige Öle verlieren ihre Emulgierbarkeit beim Behandeln mit Mineralsäure, Ammoniakseifen enthaltende Öle bereits beim Erhitzen.

Für die Prüfung des zur Herstellung von wasserlöslichen Ölen benutzten Emulgators werden folgende Punkte vorgeschlagen¹: 1. Ölsäure-Mischbarkeitszahl, d. h. die Bestimmung der Menge freier Ölsäure, die nötig ist, um eine Mischung von 100 g Emulgator und 400 g Mineralöl gerade zu klären. 2. Ölsäure-Emulsionszahl, d. h. die Bestimmung derjenigen Ölsäuremenge, die maximal der Mischung zugesetzt werden darf, bevor die Qualität der Emulsion unter den Standard fällt. 3. Mineralölzahl, d. h. Bestimmung der Menge Mineralöl, die maximal mit 100 g des Emulgators gemischt werden darf, um noch eine Standard-Emulsion zu geben.

4. Zusammensetzung.

a) Der Wassergehalt wird durch Destillation von etwa 20 g Öl mit Benzin oder Xylol unter Zusatz von Bimssteinstückchen und wasserfreier Ölsäure zur Verhinderung des starken Schäumens der Seife nach S. 117 bestimmt. Da bei Gegenwart von Alkohol (s. unter b) dieser in dem durch Destillation erhaltenen Wasser enthalten ist, muß der nach d) bestimmte Gehalt an Alkohol vom Wassergehalt abgezogen werden. Klar erscheinende Öle können bis zu 50% Wasser enthalten.

b) Alkohol (Jodoformprobe). Das wässrige Destillat wird durch nochmalige Destillation über festem KOH zur Entfernung flüchtiger Säuren unter Verwendung einer gut wirkenden Kolonne (Golodetz oder Vigreux) fraktioniert und der leichtestsiedende Anteil nach S. 207 weiter geprüft. Quantitative Bestimmung siehe unter d).

c) Benzin. Nach Zersetzen des Öles mit verdünnter H_2SO_4 wird das Benzin direkt oder durch Einleiten von Wasserdampf übergetrieben und oberhalb des Wassers in einem Meßkolben mit engem graduirten Hals gemessen.

d) Benzin und Alkohol. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Benzin und Alkohol destilliert man das Öl unter Zusatz von Ölsäure und Bimssteinstückchen, versetzt das Destillat unter Schütteln mit verdünnter Natronlauge, die den Alkohol aus dem Benzin völlig herauszieht, und destilliert die alkoholische Laugenschicht nach vorheriger Messung der Benzinmenge nochmals. Im Destillat wird alsdann die Alkoholmenge durch Ermittlung des spez. Gew. festgestellt.

e) Freie organische Säure. α) Bei Abwesenheit von Ammoniak (kein Ammoniakgeruch beim Erhitzen mit Natronlauge) wird die freie Säure in üblicher Weise durch Titration mit alkoholischer 0,1-n KOH bestimmt.

β) Bei Gegenwart von Ammoniakseife sättigt die Kalilauge nicht nur die freie Säure, sondern sie zersetzt bei weiterem Zusatz auch die vorhandene Ammoniakseife. Der Farbumschlag mit Phenolphthalein tritt also beim Titrieren in der Wärme erst nach völliger Zersetzung der Ammoniakseife ein, und der Verbrauch an Alkali entspricht der vorhanden gewesen freien Säure zuzüglich der an Ammoniak gebundenen.

Um letztere zu ermitteln, bestimmt man durch Erhitzen von 20–30 g Öl mit konz. Natronlauge im geräumigen Erlenmeyerkolben mit Reitmeyer-Aufsatz den Ammoniakgehalt des Öles, indem man das übergehende Ammoniak in einer gemessenen Menge 0,1-n H_2SO_4 auffängt und die verbliebene Säuremenge mit 0,1-n KOH bei Gegenwart von Methylrot zurücktitriert.

Ist nur Ammoniak als Base zugegen, so läßt es sich auch durch einfache Titration einer wässrigen Emulsion des Öles mit 0,5-n HCl bei Gegenwart von Methylrot bestimmen. Die der gefundenen Ammoniakmenge entsprechende Säuremenge, berechnet als Säurezahl, zieht man von dem durch direkte Titration des Öles gefundenen Säuregehalt ab. Die Differenz entspricht dem Gehalt an freier Säure.

f) Gehalt an Ammoniak und Ammoniakseifen berechnet sich aus den unter e), β) gefundenen Daten ohne weiteres.

¹ Hart: Ind. engin. Chem. 21, 85 (1929).

g) Unverseifte Neutralstoffe werden aus dem mit Benzin und alkoholischer 0,1-n KOH (Alkohol 50 vol.-%ig) geschüttelten Öl nach S. 114 quantitativ ausgezogen. Das in der Benzinlösung verbleibende Neutralöl wird in üblicher Weise auf Menge und Art von vorhandenem fetten Öl, Mineralöl, Harzöl, Teeröl usw. geprüft. Die unverseifbaren Anteile des schweren Kienteeröls sind dem Harzöl ähnlich.

h) Gehalt an Alkaliseife. 10 g Öl werden in 100 ccm Petroläther gelöst und mehrfach mit 50%igem Alkohol ausgeschüttelt, wodurch die Seifen in die alkoholischen Lösungen gehen. Diese werden eingedampft, getrocknet und gewogen. Da etwa vorhandene Ammoniakseife sich beim Eindampfen unter Hinterlassung freier Säure zersetzt, so ist zu dem gefundenen Gewicht der nach e), β) ermittelte Ammoniakgehalt zu addieren. Ob Natron- oder Kaliseife zugegen ist, prüft man durch Flammenfärbung, auf Kaliseife im Zweifelsfalle auch durch Behandeln der gewogenen Seifen mit Salzsäure und Versetzen der sauren Lösung mit Überchlorsäure.

i) Kennzeichnung der organischen Säuren. Harzsäuren werden durch ihre äußere Beschaffenheit und die Morawskische Reaktion (S. 330) erkannt)¹.

Fettschwefelsäuren haben hohen Schwefelgehalt, scheiden sich beim Ansäuern ihrer Lösungen mit Mineralsäure als schweres Öl am Boden ab (falls in größerer Menge vorhanden) und spalten beim Erhitzen mit Salzsäure leicht Schwefelsäure ab. Liegt die Jodzahl des mit Salzsäure erhitzten Materials nicht merklich unter 70, die Acetylzahl > 125, so ist zu vermuten, daß reines Ricinusöl zur Herstellung der Fettschwefelsäure verwendet war. Nachweis von Naphthensäuren s. S. 438².

S. Pech- und asphaltartige Destillationsrückstände.

(Erdölaspfalt, auch Petroleumaspfalt, Petroleumpech, Erdölpech genannt.)

(Bearbeitet von W. Bleyberg.)

I. Technologisches und Terminologie.

Die dunklen zähflüssigen bis weichpechartigen Rückstände der Erdöldestillation werden als „Goudron“ (französisch = Teer), die stärker abgetriebenen, härteren und zum Teil spröden Rückstände als (Blasen-) „Asphalt“ oder „Pech“ bezeichnet; sie dienen je nach Konsistenz, Erweichungspunkt usw. zum Imprägnieren von Dachpappen, zur Herstellung von Asphaltisolerplatten, von Elektrizitäts-Isoliermaterial, von Asphaltlacken, Heißwalzenbriketts, Schmierölen für untergeordnete Zwecke, Wagenfetten u. a.

Als Bindemittel für den Straßenbau, sowie als Erweichungs- oder Fluxmittel für spröde Naturasphalte gelten vielfach Erdölaspalte für um so besser, je paraffinärmer sie sind (vgl. S. 418). Richardson unterscheidet dementsprechend die als Fluxmittel und Bindemittel für Straßenbauzwecke ungeeigneten paraffinhaltigen Erdölaspalte (Ohio- und Pennsylvaniaöl), halbaspaltische Fluxe (Texasöl) von höherem spez. Gew. sowie von geringerem Paraffingehalt und Lösungsvermögen

¹ Quantitative Harzbestimmung s. S. 874.

² Über Nachweis und Untersuchung der Bohrlörsatzstoffe, die während des Krieges und in der ersten Nachkriegszeit infolge der Fettnot eine gewisse Rolle spielten, wie Sulfitepechlösungen, Zellstoffablauge, Pflanzenschleim u. dgl., s. Marcusson: Ztschr. angew. Chem. 30, 288, 291 (1917); 6. Aufl. dieses Buches, S. 302.

für schwerlösliche Asphaltite (z. B. Grahamit), ferner asphaltische Fluxe, z. B. aus kalifornischem Öl, welche das höchste spez. Gew. und geringsten Gehalt an Paraffin und sonstigen gesättigten Kohlenwasserstoffen haben, aber wegen des hohen Asphaltgehaltes den größten Koksrückstand geben.

Außer den unmittelbar als Destillationsrückstände hinterbleibenden Erdöl-asphalten spielen auch die sog. „geblasenen Asphalte“, welche aus öligen Destillationsrückständen asphaltbasischer Erdöle durch z. B. 5–12std. Erhitzen auf 270–300° unter Durchleiten von Luft erhalten werden, eine bedeutende Rolle. Sie sind weicher als gewöhnliche Erdölaspalte vom gleichen Schmelzpunkt und Gehalt an flüchtigen Stoffen (aus dem gleichen Rohöl) und gegenüber Temperaturschwankungen und Witterungseinflüssen weniger empfindlich als diese; bei sorgfältiger Herstellung aus geeigneten Rohölen sind sie den Naturasphalten gleichwertig¹.

Mexikanische, kalifornische und venezolanische Erdölaspalte werden wegen ihres sehr geringen Gehaltes an anorganischen Stoffen und Paraffin bei hoher Klebkraft und Dehnbarkeit (Duktilität) viel für den Straßenbau verwendet, auch in Form von Emulsionen mit Wasser.

Terminologie. Die Frage der richtigen Anwendung der Ausdrücke „Bitumen“ und „Asphalt“ ist noch nicht völlig geklärt. Während man zuweilen unter „Bitumen“ die natürlichen oder künstlichen Kohlenwasserstoffgemische (einschließlich der beigemengten O-, S- und N-Verbindungen), also Erdöl, Erdwachs, Naturasphalt, Teere und Pech, gelegentlich aber nur die in CS₂ löslichen Anteile dieser Stoffe² (das reine „Bindemittel“ unter Ausschluß der Mineralstoffe und des sog. „freien Kohlenstoffs“) versteht, gehen die neueren Bestrebungen dahin, den Ausdruck „Bitumen“ lediglich auf die natürlich vorkommenden Stoffe dieser Art, einschließlich der ohne chemische Veränderung (einfache Destillation oder Ausfrieren) daraus gewinnbaren Produkte zu beschränken, d. h. auf Erdöl, dessen Destillate und Rückstände, Paraffin, Erdwachs, Naturaspalte, Montanwachs³. Abraham lehnt sogar — im Gegensatz zu der sonst üblichen Terminologie — für die Erdölaspalte die Bezeichnung „Bitumen“ ab, weil sie zum Teil erst während der Destillation durch Polymerisation oder Kondensation anderer Erdölbestandteile gebildet werden, also keine natürlichen, sondern pyrogene Produkte darstellen. Als Sammelbezeichnung für die Bitumina selbst und alle Stoffe, die Bitumen enthalten (z. B. Ölschiefer, Asphaltgestein), in Aussehen, Löslichkeit oder anderen physikalischen Eigenschaften oder in der chemischen Zusammensetzung bitumenähnlich sind (Erdölrückstände, Teer, Pech u. dgl.) oder bei der destruktiven Destillation bitumenähnliche Stoffe liefern (sog. „Pyrobitumen“, d. h. Kohlen, Torf, Albertit, Elaterit u. dgl.), empfiehlt Abraham den Ausdruck „bituminöse Stoffe“.

Als „Asphalt“ gelten nach den neueren Definitionen nur die Naturaspalte und die ihnen verwandten Erdölaspalte, während man früher auch die Teerpeche mitunter als „künstliche Asphalte“ bezeichnet hat. Letztere sollen nunmehr nur als „Pech“ mit Angabe der Herkunft (Steinkohlen-, Braunkohlenteer-, Schiefereteerpech) bezeichnet werden.

¹ Abraham: *Asphalts and Allied Substances*, 3. Aufl., S. 341. New York 1929.

² In diesem Sinne spricht man z. B. auch von einem „Bitumen“gehalt in Dachpappen, Isolierfilzpappen, Stampfasphalt usw.

³ Vgl. die Zusammenstellungen der gebräuchlichen Definitionen bei H. Mallison *Teer, Pech, Bitumen und Asphalt*. Halle: W. Knapp 1926, sowie bei Abraham: l. c., S. 26f., ferner den deutschen Normenentwurf DIN DVM 4301: Erdöl u. Teer 9, 237 (1933).

Richardson nennt die bei 7std. Erhitzen auf 180° flüchtigen Bestandteile des Asphaltbitumens Petrolene, die dann mit Petroleumbenzin von $d = 0,729$ extrahierbaren: Malthene, die hierauf mit CCl_4 extrahierbaren: Asphaltene und die schließlich mit CS_2 extrahierbaren: Carbene. Das Nichtlösliche ist Nicht-Bitumen.

Tabelle 93. Technische Eigenschaften verschiedener

Herkunft		Trinidad		Selenizza		Mexiko		
Handelsbezeichnung ¹		Epuré	Rein-bitumen	Epuré	Rein-bitumen	25/30	54/58	60/70
d_{25}		1,40	1,070	1,23	1,080	1,030	1,0575	1,0430
Penetration bei 25°		keine	keine	keine	keine	194	13	25
Schmelzpunkt (Ring und Kugel) °C		95	75	129	123	40	73	86
Erweichungspunkt Kraemer-Sarnow °C		77	65	110	114	27	60	69
Tropfpunkt Ubbelohde	°C	110	93	140	146	54	86	99,5
Flammpunkt o. T.	°C	238	238	297	296	232	328	249
Brennpunkt	°C	276	276	331	331	274	368	288
Brechpunkt nach Fraaß	°C	+ 19	+ 15	> 25	> 25	-24,3	-3	-8
Duktilität bei 25°	cm	keine	keine	keine	keine	> 150	17	5,5
Float-Test bei 100°	sec	1492	645	(fest)	(fest)	52,5	195	570
Fadenlänge	cm	3	9	5	5	> 18	> 18	> 18
Verdunstungsverlust ² 5 h 163° DIN %		1,10	1,18	0,6	0,7	1,34	0,0	0,344
Verdunstungsverlust ² 5 h 163° ASTM %		0,05	0,08	0,0	0,0	0,287	0,0	0,033
Nach der DIN-Verdampfung	Penetration bei 25°	—	—	—	—	100	9	18,5
	Schmelzpunkt (Ring u. Kugel) °C	—	—	—	—	48	73	93,5
	Erweichungspunkt Kraemer-Sarnow °C	—	—	—	—	34	59	76
	Tropfpunkt Ubbelohde	—	—	—	—	60	87	108
	Duktilität bei 25°	—	—	—	—	> 150	6,5	3,5
Nach der ASTM-Verdampfung	Penetration bei 25°	—	—	—	—	165	13	23,5
	Schmelzpunkt (Ring u. Kugel) °C	—	—	—	—	42	71,5	87
	Erweichungspunkt Kraemer-Sarnow °C	—	—	—	—	28,5	60	70
	Tropfpunkt Ubbelohde	—	—	—	—	56	86	101
	Duktilität bei 25°	—	—	—	—	> 150	10	4,5
Asche	%	41,18	0,15	15,18	0,14	0,12	0,23	0,13
Organische Verunreinigungen (Koks) %		0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Fr. Kohlenst. n. Standard-Meth. ³ %		55,68	24,40	38,0	27,5	15,6	19,8	19,1
Schwefel	%	4,65	5,50	6,25	7,40	6,0	6,5	6,6
Säurezahl		6,0	9,45	2,35	2,90	0,6	0,26	5,3
Hartasphalt	%	15,35	26,14	38,20	45,20	16,8	19,9	33,70
Weichasphalt	%	7,35	12,54	9,72	11,50	20,8	33,6	7,70
Gesamtasphalt	%	22,70	38,68	47,92	56,70	37,6	53,5	41,40
Öl und Paraffin	%	35,92	61,32	36,70	43,30	62,4	46,5	58,6
Raffinierte ölige Anteile	%	18,70	31,90	20,70	24,50	40,2	28,7	31,00
Harze	%	17,25	29,42	15,90	18,80	22,2	17,8	27,60
Weichasphalt und Harze	%	24,60	41,96	25,62	30,30	43,0	51,4	35,30
Paraff. in Alkoh.-Äther (Bleicherde) ⁴ %		0,25	0,44	0,59	0,70	0,80	0,97	0,80
Paraffin in Alkohol-Äther (H_2SO_4)* %		—	0,40	—	0,58	—	—	—
Paraffin in Alkohol-Äther (DIN) %		—	0,28	—	0,40	0,75	0,97	0,75
Paraffin, ber. auf raffin. ölige Anteile %		0,81	1,38	1,72	2,03	2,02	3,38	2,68
Paraffinfreie ölige Anteile	%	18,45	31,46	20,1	23,8	39,40	27,73	30,20

¹ Die Zahlen geben den ungefähren Erweichungspunkt Kraemer-Sarnow an.

² Pluszeichen vor den Zahlen bedeuten hier, daß an Stelle einer Gewichtsabnahme eine Zunahme eingetreten ist (vgl. S. 417). ³ Einschließlich Asche.

H. Pöll¹ findet die Richardsonsche Trennungsmethode für die verschiedenen Gruppen nicht scharf genug, ebenso die Trennung mit Petroläther und Alkohol-Äther (entsprechend der Bestimmung der Hart- und Weich-

Erdöl- und Naturasphalte nach J. Manheimer.

Venezuela			Rumänien		Deutschland				Polen	
25/30	54/58	60/70	25/30	54/58	28/32	55/65	70/80	40/50	25/35	60/70
1,012	1,035	1,042	1,014	1,031	1,026	1,066	1,082	1,0065	1,038	1,05
189	13	7	146	19,5	143	10	5	162	92,5	5,5
38,5	72	84,5	41	70	40,5	78	94,5	66	44,5	78
26	56,5	68,5	31	57,5	31	65	79	60,5	35	66
50,5	86	99,5	50	78	53	88,5	105	93	55	91,5
288	348	354	269	301	339	343	348	350	297	357
335,5	387	383,5	371	371	380	382	383,5	382	351	400
-23	+1	+8	-9	0,0	-15	+3	+12	-13	-9	+14
>150	15	3,5	>150	6,5	>150	4	0	8	91	keine
47	168	328	43,5	166	50	235	790	145	46	56
>18	>18	16	>18	14	>18	14	9	8	4	8
0,09	0,04	0,03	0,506	0,372	+0,0715	+0,0313	+0,03	+0,0281	0,03	+0,07
0,022	0,00	0,004	0,168	0,113	0,00	0,0	0,0	0,0	0,02	+0,01
132	8	5,5	66	15	96	7	3,0	120	56	3,5
42	75	88	48	78	44,5	84	102	70	53	83,5
31,5	63	75	40	66	34	69	84	62	43	71,5
54	91	105	57	88	58	95	111	102	59	96
>150	6	—	127	4	>150	3	0	6	20	keine
174	12	6,5	118	18	118	8	3,5	143	88	5,0
39,5	73	86	43	71	42	80,5	97	67,5	48	81,5
27	58	70	33	59	33	67	80,5	57	38	69,5
53	88	103	50,5	82	54,5	90,5	106,5	93	56	93,5
>150	8,5	—	150	5	>150	4	0	7,8	88	keine
0,29	0,23	0,22	0,63	0,45	1,24	1,75	1,60	0,17	1,43	0,04
0,0	0,0	0,0	0,64	1,2	0,5	1,80	2,5	1,50	0,9	0,38
15,88	22,15	24,55	19,00	22,3	20,90	32,9	38,00	24,6	24,61	28,1
3,09	3,35	3,30	0,483	0,545	1,60	1,60	1,65	1,00	0,71	0,71
0,447	0,067	0,28	0,505	0,27	0,45	0,26	0,24	0,29	0,61	0,02
11,48	18,20	21,00	17,55	23,35	12,20	25,50	30,50	12,40	17,17	24,00
13,10	19,90	22,60	3,45	8,55	12,22	7,80	7,00	15,40	7,03	3,40
24,58	38,10	43,60	21,00	31,90	24,42	33,30	37,50	27,80	24,20	27,40
75,42	61,90	56,40	79,00	68,10	75,58	66,70	62,50	72,20	75,80	72,60
46,10	37,00	33,50	45,00	34,70	47,50	31,60	28,00	45,00	51,0	31,60
29,32	24,90	22,90	34,00	33,40	28,08	35,10	34,50	27,20	24,80	41,00
42,42	44,80	45,50	37,45	41,95	40,30	42,90	41,50	42,60	31,83	44,40
2,60	2,40	2,20	6,60	4,10	5,25	4,10	3,40	22,0	29,3	6,53
—	—	—	—	—	—	—	—	—	29,5	6,45
2,10	1,75	1,65	5,40	3,50	3,45	2,60	2,30	14,00	10,15	4,83
4,55	4,74	4,92	14,70	11,80	11,05	13,00	12,10	48,8	57,5	20,70
43,50	34,60	31,30	38,40	30,60	42,25	27,50	24,6	23,0	21,7	25,07

⁴ Nach Suida u. Kamptner: Asphalt u. Teer 31, 669 (1931). DIN-Methode, aber ohne Destillation.

¹ H. Pöll: Erdöl u. Teer 8, 350, 366 (1932).

asphalte nach S. 166 u. 168) und einige andere Verfahren (Behandlung mit Alkohol und Äther nacheinander¹, mit Benzol, Petroläther und H_2SO_4^* , mit Formaldehyd und $\text{H}_2\text{SO}_4^{**}$). Er empfiehlt die schon von Marcusson und Picard² sowie von Suida und Kamptner³ — in Anlehnung an frühere, mit schweren Ölen ausgeführte Arbeiten von Holde und Eickmann⁴ und Gurwitsch⁵ — vorgeschlagene Trennung der Asphaltstoffe durch Adsorption mit Bleicherden und fraktionierte Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln; durch weiteren Ausbau dieser Verfahren gelangt er zu folgender Arbeitsweise, durch welche der Asphalt in 4 Gruppen: Öl, Erdölharz, Asphaltharz und Hartasphalt, zerlegt wird:

Der Asphalt wird direkt mit der 10fachen Menge Petroläther (Kp. bis 50°) gerollt, d. h. kalt extrahiert. Nach 24 h wird die Lösung von den sog. Asphaltene abfiltriert und direkt mit der doppelten oder 3fachen Menge Bleicherde (auf Asphalt gerechnet) am Roller behandelt. Das Filtrat wird nochmals mit Bleicherde behandelt und diese wieder mit Petroläther erschöpfend gewaschen, die Lösungen werden vereinigt und eingedampft (Erdölanteil).

Die Bleicherde wird nun mit CHCl_3 erschöpfend extrahiert, und zwar ohne vorherige Trocknung, da hierbei leicht eine Verharzung der darin enthaltenen Stoffe eintritt, was die Resultate erheblich beeinflussen kann. Die vereinigten Extrakte werden eingedampft und zur Entfernung der letzten Reste CHCl_3 nach Lösen in etwas Petroläther nochmals am Wasserbad eingedampft (Erdölharze).

Die mit Petroläther gefällten Asphaltene (Asphaltharze + Hartasphalt) werden in CHCl_3 gelöst und mit der noch mit Asphaltharzen beladenen Erde so lange am Roller belassen, bis die Chloroformlösung wasserhell ist, d. h. Hartasphalt und Asphaltharz von der Erde aufgenommen sind. Nach Filtration des CHCl_3 wird die Erde, ohne vorher getrocknet zu werden, mit Pyridin erschöpfend kalt extrahiert; die vereinigten Extrakte werden im Vakuum (in CO_2 - oder N_2 -Atmosphäre) konzentriert und das Konzentrat in heißes Wasser eingegossen, wobei die Asphaltharze flockig ausfallen. Diese werden abfiltriert, nach gründlichem Waschen mit heißem Wasser bei 100° getrocknet, mit Benzol vom Filter gelöst, eingedampft und gewogen.

Der in der Bleicherde verbliebene Rest wird aus dieser mit einer Mischung Pyridin-Schwefelkohlenstoff (etwa 1:1) quantitativ extrahiert und nach Abdestillieren des CS_2 wie die Asphaltharze durch Konzentrieren im Vakuum, Ein gießen in Wasser usw. isoliert (Hartasphalt).

Nach Nellensteyn⁶ sind die Asphalte (Naturasphalte ebenso wie Erdöl-asphalte) kolloide Lösungen von Kohlenstoff in Ölen, die durch vom Kohlenstoff adsorbierte Schutzkörper stabil erhalten werden. Von den Richardsonschen Gruppen wären hiernach Petrolene und Malthene als

¹ B. Simmersbach: Bitumen **19**, 218 (1921).

* Marcusson u. Eickmann: vgl. S. 427/28.

** Formolitreaktion von Nastjukoff: vgl. S. 173; Marcusson: Chem.-Ztg. **35**, 729 (1911).

² Marcusson u. Picard: ebenda **48**, 339 (1924).

³ Suida u. Kamptner: Asphalt u. Teer **31**, 669 (1931); H. Kamptner: Diss. Techn. Hochsch. Wien 1931.

⁴ Holde u. Eickmann: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **25**, 148 (1907): Aufsaugen des Öles in aktiver Kohle und Extraktion mit Petroläther, Benzin, Äther und Benzol nacheinander.

⁵ Gurwitsch: Petroleum **20**, 903 (1924); Wissenschaftl. Grundlagen, 2. Aufl., 1924, S. 340: Wie Holde u. Eickmann, nur unter Verwendung von Bleicherde statt Kohle.

⁶ Nellensteyn: Diss. Delft 1923; Asphalt u. Teer **29**, 504 (1929); vgl. R. Wilhelmi: Erdöl u. Teer **8**, 336 (1932).

öliges Medium, Asphaltene als Kohlenstoff mit Schutzkörpern, Carbene als Kohlenstoff mit weniger Schutzkörpern, nichtmineralisches Nichtbitumen als Kohlenstoff mit sehr wenig Schutzkörpern zu deuten¹. Die lösende oder ausflockende Wirkung der Lösungsmittel (Petroläther, CCl_4 usw.) gegenüber den verschiedenen Stoffgruppen hängt nach Nellensteyn mit ihrer Oberflächenspannung gegen Luft zusammen: Je kleiner diese ist (Äther 17,1 dyn/cm, Petroläther 17,4 dyn/cm bei 20°), um so geringer ist das Lösungsvermögen. Die besten Lösungsmittel für Asphalte und Peche, Pyridin, Anilin und Nitrobenzol, haben im Einklang mit dieser Theorie die höchsten Oberflächenspannungen von 35,5, 42,5 und 42,5 dyn/cm bei 20°.

Die chemische Identifizierung eines Bitumens ist häufig recht schwierig, da die Natur- und Kunstprodukte in ihrer Zusammensetzung schwanken und Übergänge vorkommen. Vereinzelt zeigen Naturasphalte sogar die sonst als Kennzeichen für Steinkohlenteer bzw. -teerpech geltende Anthrachinonreaktion, während andererseits bei niedriger Temperatur gebildete, heute allerdings technisch kaum noch eine Rolle spielende Steinkohlenteere („Urteere“, auch der früher gewonnene Meilerteer) anthracenfrei sind. Das Vorhandensein oder Fehlen der hier erwähnten Unterscheidungsmerkmale läßt deshalb nicht in allen Fällen richtige Schlüsse auf die Herkunft zu.

Tabelle 93 zeigt die technischen Analysen einer Anzahl von Erdölasphalten im Vergleich zu Trinidad- und Selenizza-Naturasphalt nach J. Manheimer². Man ersieht hieraus zugleich die Unterschiede, welche durch die Verschiedenheit der Prüfmethoden bedingt sind (z. B. Erweichungspunkt Kraemer-Sarnow gegen Ring- und Kugelmethode, Verdampfungsverlust DIN gegen ASTM, Paraffingehalt nach verschiedenen Methoden).

II. Physikalische und mechanische Prüfungen.

1. Spezifisches Gewicht.

Das spez. Gew. gibt einen Anhalt dafür, ob ein Destillationsrückstand durch weitgehende oder mäßige Abtreibung von Destillaten erhalten ist.

Bestimmung: In der Regel im Lungeschen Wägegläschen (S. 562) oder nach dem S. 4 beschriebenen Verfahren für kleine Substanzmengen bzw. nach der Alkoholschwimmethode (s. S. 6). Ist nur zu entscheiden, ob ein Mineralöl-Destillationsrückstand nach Nr. 243 des deutschen Zolltarifs zollfrei eingeführt werden darf, d. h. ob sein spez. Gew. oberhalb 1,0 liegt, so läßt man einen Tropfen des in größerer Menge gut durchgeschmolzenen, aber nicht überhitzten Asphaltes in ein mit Wasser von + 15° gefülltes Becherglas fallen und beobachtet, ob der $\frac{1}{2}$ h im Wasser verweilende Tropfen zu Boden sinkt oder schwimmt. Luftbläschen müssen sorgfältig mit einer Federfahne entfernt werden.

Zollfrei sind im Wasser untersinkende Destillationsrückstände nur, soweit sie pechartig sind, d. h. einen Tropfpunkt nach Ubbelohde bei 60° oder darüber besitzen.

Nach Abraham³ haben normale Erdölasphalte d_{25} 1,00–1,17, gelasene Asphalte 0,90–1,07.

¹ Vgl. Wilhelmi: l. c., S. 353.

² J. Manheimer: Petroleum 28, Heft 16, 6 (1932).

³ Abraham: Asphalts, 3. Aufl., S. 339.

2. Erweichungspunkt.

Die Höhe des Erweichungspunktes eines Peches ist von Bedeutung für seine Benutzung als Schmiermittel für Heißwalzenstraßen und zur Herstellung von geschmeidigen Lacken oder elastischen Bauasphalten; für heißere Gegenden werden z. B. höher schmelzende Asphalte zur Straßenpflasterung verlangt.

Bestimmung: In Deutschland nach Kraemer-Sarnow, in USA. und England nach der Ring- und Kugelmethode.

a) Bestimmung nach Kraemer-Sarnow¹.

25 g Pech werden in einem kleinen Blechgefäß mit ebenem Boden (Abb. 160) in einem Ölbad bei etwa 150° geschmolzen (Höhe der geschmolzenen Pechschicht etwa 10 mm). In das Pech taucht man ein etwa 10 cm langes, an beiden Enden offenes, innen 6—7 mm weites Glasröhrchen bis zu einer 5 mm hoch angebrachten Strichmarke ein, schließt beim Herausnehmen des Röhrchens die obere Öffnung mit dem Finger und läßt das mit Pech gefüllte Ende unter Drehen in waagerechter Richtung an der Luft, bei leicht schmelzenden

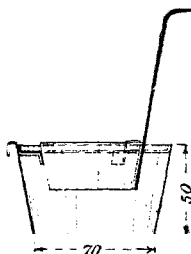


Abb. 160. Gefäß zum Aufschmelzen des Peches.

Pechen auf Eis erkalten. Sobald das Pech nicht mehr fließt, nimmt man die an der äußeren Wand des Röhrchens haftenden Teile desselben leicht mit dem Finger fort. Auf die Pechschicht im Rohr gibt man 5 g Quecksilber, welches am bequemsten in einem

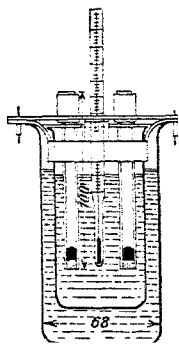


Abb. 161. Apparat von Kraemer-Sarnow zur Bestimmung des Erweichungspunktes von Pechen.

mit Teiltrich versehenen Röhrchen abgemessen wird, und hängt das so beschickte Röhrchen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas², das in ein zweites mit Wasser gefülltes Becherglas eingehängt ist (Abb. 161). Das Quecksilbergefäß des in das innere Becherglas eintauchenden Thermometers steht in gleicher Höhe mit der Pechschicht im Röhrchen. Man erhitzt nun so, daß die Temperatur um 10°/min steigt; die Temperatur, bei welcher das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, gilt als Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Peches.

Um das Pech genau 5 mm hoch in die Röhrchen einzufüllen, nimmt man nach Barta³ ein an beiden Seiten abgeschliffenes, 5 mm langes, innen 6 mm weites Glasröhrchen zu Hilfe. In dieses wird auf einer befeuchteten Glasplatte der aufgeschmolzene Asphalt so eingefüllt, daß sich eine kleine Kuppe bildet, die nach dem Erkalten mit einem angewärmten Messer abgeschnitten wird. Das so vorbereitete Röhrchen wird mit Hilfe eines kleinen Gummischlauches an ein gleich weites, 10 cm langes Glasrohr Glas an Glas angesetzt.

Noch einfacher ist folgender Vorschlag von H. Abraham⁴: Man hält das 8—10 cm lange Röhrchen so, daß die Einfüllmarke oben steht, schiebt von unten her einen an einem Draht befestigten, genau passenden Kork-, Holz- oder Wappropfen hinein und gibt 5 g Quecksilber darauf (Abb. 162).

Nachdem man durch Verschieben des Pfropfens den Quecksilbermeniscus genau auf die Einfüllmarke (5 mm unterhalb des oberen Endes des Röhrchens) eingestellt hat, füllt man das Röhrchen oberhalb des Quecksilbers ganz mit dem geschmolzenen Pech, läßt dieses erstarren und schneidet es an der Oberfläche glatt. Dann kehrt man das Röhrchen wieder um, zieht den Pfropfen heraus und setzt das Röhrchen in den Apparat ein.

Mit Rücksicht auf die Giftigkeit des Quecksilbers wurden neuerdings andere Druckkörper vorgeschlagen, z. B. Wasser⁵. Während das von Böhm empfohlene

¹ Kraemer-Sarnow: Chem. Ind. 26, 55 (1903).

² Für hochschmelzende Pecher füllt man beide Gläser mit Glycerin.

³ Barta: Chem.-Ztg. 30, 30 (1906).

⁴ H. Abraham: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 9, 575 (1909); 11, 673 (1911).

⁵ Heydecke: Teer u. Bitumen 26, 567 (1928).

5 g schwere Messingstäbchen gelegentlich stark abweichende Resultate gab¹, sollen nach Spilker² 5 mm starke, zylindrische, unten halbkugelförmig abgedrehte, 8,0 g schwere Stäbchen aus Letternmetall (80% Blei, 20% Antimon) genau mit den Quecksilberwerten übereinstimmende Ergebnisse liefern. H. Burstin³ fand jedoch sowohl mit dem 5-g-Messingstäbchen wie mit dem 8-g-Letternmetallstäbchen (gegenüber dem Quecksilberverfahren) meist etwas zu niedrige Werte. Insbesondere scheint, wegen der Zähigkeit des geschmolzenen Pechs, die Dicke des Stäbchens die Resultate sehr zu beeinflussen.

b) Erweichungspunkt nach der Ring- und Kugelmethode (Standard-Methode in USA.⁴, England⁵ und Italien⁶; wird auch in Deutschland viel benutzt).

Das Verfahren beruht auf dem gleichen Prinzip wie dasjenige von Kraemer-Sarnow; nur dient als Druckkörper statt des Quecksilbers eine Stahlkugel. Für die Einzelteile des Apparates⁷, dessen Zusammenstellung Abb. 163 zeigt, gelten folgende Vorschriften der A.S.T.M.⁸:

Der „Ring“ *A* ist ein 6,35 mm ($1/4''$) langes Stückchen Messingrohr von 15,875 mm ($5/8''$) l. W. und 2,38 mm ($3/32''$) Wandstärke (Toleranz für leichte Weite und Wandstärke je 0,25 mm), das an einem 1,83 mm starken Messingdraht *B* in der aus Abb. 163 ersichtlichen Weise befestigt (z. B. angelötet) ist.

Die Stahlkugel *C* (z. B. eine Kugellagerkugel) hat 9,53 mm ($3/8''$) \varnothing und wiegt $3,50 \pm 0,05$ g.

Das Thermometer *D* ist ein auf volle Eintauchtiefe geeichtes Stabthermometer von 6—7 mm (nach I.P.T. 6,5—7,5 mm) Dicke und 378—384 mm (I.P.T. 300 \pm 5 mm) Länge mit 9—14 mm langem, 4,5—5,5 mm dickem Quecksilbergefäß. Für Erweichungspunkte bis 80° benutzt man ein Thermometer mit Meßbereich — 2 bis + 80° und Teilung in 0,2°, für höhere Temperaturen ein in 0,5° geteiltes, von 30—160° reichendes Thermometer (I.P.T.: durchweg 0—160° C, in 1° geteilt, Skalenlänge 170—200 mm). Die Länge der Skala beträgt etwa 260 mm, ihr tiefster Punkt (0 bzw. 30°) liegt 75 bis 90 mm über dem Boden des Quecksilbergefäßes.

Das Becherglas *E* (etwa 600 ccm Inhalt) muß mindestens 85 mm weit und 105 mm hoch sein; es wird vor dem Versuch 82,5 mm ($3\frac{1}{4}''$) hoch mit frisch ausgekochtem (luftfreiem) Wasser von 5° bzw. für über 80° liegende Erweichungspunkte mit reinem Glycerin (Pharmakopöequalität) von 32° gefüllt.

Zum Einfüllen des Pechs usw. setzt man den Ring *A* auf eine Unterlage aus amalgamiertem Messing und gießt das geschmolzene Untersuchungsmaterial luftblasenfrei hinein, so daß nach dem Erkalten eine kleine Kuppe bleibt, die mit einem angewärmten Messer glatt abgeschnitten wird.

Nunmehr setzt man den gefüllten Ring so in das Bad, daß seine untere Fläche genau 25,4 mm ($1''$) über dem Boden des Becherglases (innen), seine obere Fläche somit 50,8 mm ($2''$) unter dem Flüssigkeitsspiegel liegt (s. Abb. 163), befestigt das Thermometer (Quecksilberkugel in gleicher Höhe und dicht neben dem Ring, aber ohne ihn zu berühren), legt die Kugel ebenfalls ins Bad (nicht auf die Probe⁹) und

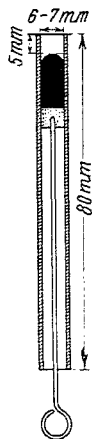


Abb. 162.
Füllung des
Kraemer-
Sarnow-
Röhrchens
nach
H. Abraham.

¹ Holde: Petroleum 25, 411 (1929).

² Spilker: Ztschr. angew. Chem. 42, 263 (1929).

³ H. Burstin: Petroleum 26, 789 (1930).

⁴ A.S.T.M.-Methode D 36—26 (Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 228).

⁵ I.P.T.-Standard-Methoden, 2. Aufl., S. 109, Meth. A. 20. London 1929.

⁶ Norme Italiane, 2. Aufl., S. 91. Mailand 1928.

⁷ Der Apparat wird in Deutschland von Gustav Heyde, Dresden-N, Kleiststraße 10, auch in einer für mehrere gleichzeitige Bestimmungen geeigneten Ausführungsform, hergestellt.

⁸ Soweit nicht Abweichungen ausdrücklich erwähnt sind, gelten die obigen Angaben auch für I.P.T.

⁹ Nach I.P.T.-Vorschrift im Gegenteil „auf die Probe“.

hält den ganzen Apparat zur Temperierung $\frac{1}{4}$ h lang auf der Anfangstemperatur (5° bzw. 32°).

Hierauf bringt man die Kugel mitten auf das Probematerial im Ring und erhitzt so, daß die Badtemperatur um genau $5 \pm 0,5^{\circ}$ pro min steigt. Als Erweichungspunkt gilt diejenige Temperatur (ohne Fadenkorrektur), welche das Thermometer anzeigt, wenn das geschmolzene Pech usw. den Boden des Glases berührt.

Während des Versuches darf das Bad nicht gerührt werden; zur Erzielung regelmäßiger Wärmeströmungen setzt man deshalb bei Verwendung des viscosen Glycerins den Brenner etwas seitlich unter das Becherglas und befestigt den Ring ebenfalls, aber nach der entgegengesetzten Richtung, etwas abseits von der Badmitte.

Wiederholungsversuche sollen auf $\pm 0,5^{\circ}$ übereinstimmende Resultate liefern.

Bei Zimmertemperatur mit dem Glasstab noch bewegliche Erdölpeche verschiedener Herkunft hatten nach Kraemer-Sarnow Erweichungspunkt $25-40^{\circ}$, gänzlich starre Proben 40° und darüber. Die Kraemer-Sarnow-Zahlen weichen naturgemäß von den nach anderen Verfahren, z. B. der gewöhnlichen Capillarrohrmethode, erhaltenen oft erheblich ab.

Die Bestimmung des Tropfpunktes nach Ubbelohde (S. 45) wird auch für

Peche und Asphalte benutzt; insbesondere pflegte man die Spanne zwischen Erweichungspunkt Kraemer-Sarnow und Tropfpunkt Ubbelohde und die Länge des Pechfadens im Augenblick des Abtropfens anzugeben¹. Das

Pech wird hier nur unter seinem eigenen Druck, beim Kraemer-Sarnow-Verfahren aber unter dem noch hinzukommenden, etwa 35mal so großen des Quecksilbers erhitzt, so daß bei Zimmertemperatur erweichende Peche nach Kraemer-Sarnow keine Unterschiede mehr zeigen und das Quecksilber sofort nach Einbringen in das Röhrchen durchfallen lassen. Fließbeginn nach Ubbelohde und Schmelzbeginn im Capillarrohr liegen fast in der gleichen Höhe wie der Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow². Der Tropfpunkt Ubbelohde fällt mit dem Endpunkt des Schmelzens im Capillarrohr annähernd zusammen. Bei Hartpechen liegt der Erweichungspunkt nach Kraemer-Sarnow meist etwa 30° tiefer als der

Tropfpunkt Ubbelohde. Nach Vorschrift des Deutschen Straßenbauverbandes³ ist der Tropfpunkt Ubbelohde unter Verwendung geeichter Kupfer- (nicht Glas-) nippel zu bestimmen. Die hinsichtlich der Toleranzen von dem S. 45 angegebenen Werten für den Glasnippel etwas abweichenden Maße des Kupfernippels s. Abb. 164.

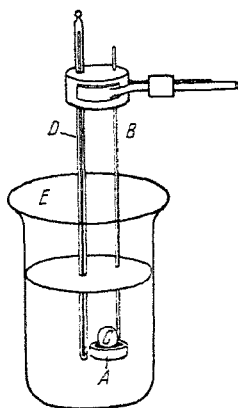


Abb. 163. Apparat zur Bestimmung des Erweichungspunktes nach der Ring- und Kugelmethode.

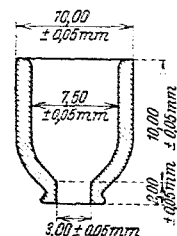
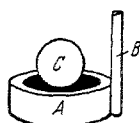


Abb. 164. Kupfernippel zum Tropfpunktapparat.

¹ Nach den neuen DIN-Vorschriften wird diese Prüfung nicht mehr ausgeführt.

² Marcusson: Chem.-Ztg. 38, 822 (1914).

³ Vorschriften für die Beschaffenheit usw. von bituminösen Bindemitteln im Straßenbau, 4. Ausg. 1932.

3. Erstarrungspunkt, Brechpunkt.

Unter „Erstarrungspunkt“ eines Asphaltes versteht man die Temperatur, bei der er seine Plastizität verliert und spröde wird. Man bestimmt ihn, um festzustellen, ob der Asphalt der Winterkälte gewachsen ist, ohne zu zerbrechen. Den gleichen Zweck hat die Bestimmung des „Brechpunktes“ nach Church bzw. Fraaß.

a) Erstarrungspunkt (älteres Verfahren). Die Quecksilberkugel eines Thermometers wird in das erwärmte Asphaltbitumen eingetaucht. Die mit einer dünnen (etwa 1—1,5 mm) Bitumenschicht überzogene Kugel wird in einem Luftbad durch Kältemischung von -20° abgekühlt und während der Abkühlung geprüft; diejenige Temperatur wird als Erstarrungspunkt angesehen, bei der es nicht mehr möglich ist, das Bitumen mit dem Fingernagel zu ritzen oder einzudrücken.

b) Brechpunkt (verbessertes Verfahren). Da die vorstehende Methode nur Annäherungswerte gibt, zieht man neuerdings die Bestimmung des Brechpunktes vor, und zwar in folgender Modifikation von Fraaß¹:

Der Apparat besteht aus einer kleinen Presse zur Herstellung der erforderlichen Asphaltblättchen und aus dem eigentlichen Biegeapparat mit Thermometer und Kühlgefäß.

Herstellung der Asphaltblättchen. Man füllt die zur Presse gehörige zylindrische, je 20 mm weite und hohe Form mit dem Asphalt und preßt diesen in gut knetbarem Zustande durch einen am Boden der Form befindlichen 20 mm langen, 0,5 mm breiten Schlitz. Das entstandene dünne Asphaltblättchen wird nun auf ein 40—41 mm langes, 20 mm breites und 0,15 mm dickes Stahlblech aufgelegt, wobei die überstehenden Asphaltdenden abgeschnitten werden. Zur Befestigung des Asphalts auf dem Stahlblech legt man dieses auf eine horizontale Metall- oder Asbestunterlage und schmilzt den Asphalt vorsichtig auf, so daß etwaige Luftblasen und Feuchtigkeit entweichen können. Nach Erkalten setzt man das Stahlblech mit der Asphaltauflage in eine der Kerben des Biegeapparates; es soll dabei eine schwache Biegung nach außen aufweisen.

Prüfung. Nachdem man den Biegeapparat einschließlich des Thermometers in das Luftbad des Kühlgefäßes eingesetzt hat, kühlt man den Apparat durch Ätherverdunstung oder für Temperaturen unter -20° durch Kohlensäureschnee-Alkohol so, daß der Temperaturabfall höchstens $10^{\circ}/\text{min}$ beträgt. Von einer etwa 10° oberhalb des erwarteten Brechpunktes liegenden Temperatur — bei Asphalten von höherer Konsistenz, z. B. von $+10^{\circ}$ — ab prüft man das Asphaltblättchen bei fallender Temperatur von Grad zu Grad auf Biegsamkeit, indem man die Kurbel des Apparats mit einer Geschwindigkeit von 1 Umdr./sec bis zum Anschlag und wieder zurückdreht; hierdurch wird das Asphaltblättchen in stets gleicher Weise gebogen und wieder gestreckt. Bei guter Beleuchtung beobachtet man, ob und wann die Asphaltauflage bricht, und liest in diesem Augenblick die Temperatur am Thermometer des Biegeapparats ab.

Zur Kontrolle ist der Versuch zweimal mit verschiedenen Blättchen auszuführen. Zulässige Fehlergrenze $\pm 1^{\circ}$. Der niedrigste gefundene Wert wird als Brechpunkt

Die Presse ist nicht unbedingt notwendig; man kann ebensogut 0,4 ccm des zu prüfenden Asphalts direkt auf das Stahlblech aufwägen, nachdem man durch Multiplikation des spez. Gew. des Asphaltes mit 0,4 die notwendige Gewichtsmenge festgestellt hat.

Das Verfahren von Fraaß ist eine Weiterbildung des primitiven Verfahrens von Church², bei welchem man auf eine Kupferplatte eine 1 mm starke Asphalt-schicht aufschmilzt, die Platte in einer flachen Porzellanschale durch Wasser langsam abkühlt (Temperaturabfall $10^{\circ}/\text{min}$) und durch Einführen einer flachen Messerklinge zwischen Kupfer und Asphalt von Zeit zu Zeit prüft, ob letzterer sich

¹ Fraaß: Asphalt u. Teer 30, 367 (1930).

² Church: Journ. Ind. engin. Chem. 3, 227 (1911); vgl. DIN 1995, Ausg. 1929. S. 11.

noch abheben läßt, ohne zu brechen; die Temperatur, bei der dies nicht mehr möglich ist, ist der Brechpunkt nach Church.

Sehr genaue Zahlenwerte erhält man nach dem allerdings zeitraubenden Verfahren von Hoepfner-Metzger¹, auf welches hier nur verwiesen sei, da es nicht offiziell eingeführt ist.

4. Zahlenmäßige Bestimmung der Konsistenz.

Zur Bestimmung der Konsistenz (Härte) von pech- oder asphaltartigen Stoffen dienen folgende Methoden bzw. Apparate:

a) Penetrometer nach Richardson,

in USA. zur Prüfung fester (harter) Rückstände allgemein eingeführt. Dieses Instrument² (eine Fortbildung des Penetrometers von Dow) zeigt folgende Konstruktion (Abb. 165):

Auf der Bodenplatte *A* des Messingständers *B* befindet sich der verstellbare Objektträger *C*, auf welchen das in einer flachen Schale von 35 mm Höhe und 55 mm Weite befindliche Prohematerial kommt. Der verschiebbare Eisenarm *H* trägt die in Grade eingeteilte Messingplatte *I*, deren Zeiger *K* bei Auf- und Abwärtsbewegung der Zahnstange *L* gedreht wird. Das untere Ende der Zahnstange stößt bei Abwärtsbewegung auf den Kopf des Nadelhalters *E*, der in dem unteren Teil des Eisengestells gleitet; der Nadelhalter trägt das Belastungsgewicht *N* über der durch Schraube *M* befestigten, konisch zugespitzten Stahlnadel *F* und wird durch den federnden Druckknopf *G* festgehalten. Nadelhalter + Nadel + Belastungsgewicht wiegen zusammen 100 g. Die genauen Dimensionen der Nadel zeigt Abb. 166.

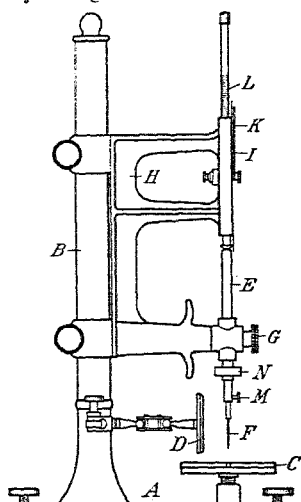


Abb. 165. Penetrometer nach Richardson.

Man schmilzt das Untersuchungsmaterial bei möglichst niedriger Temperatur unter Umrühren durch, bis es homogen und luftblasenfrei ist, gießt es dann mindestens 15 mm hoch in die flache Schale ein und läßt es 1 h an der Luft (nicht unter 18°)

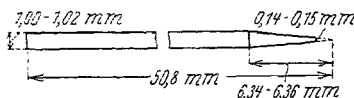


Abb. 166. Nadel zum Asphaltpenetrometer.

erkalten. Dann taucht man die Schale 1 h lang in ein mindestens 10 l fassendes Wasserbad von genau 25° ($\pm 0,1^\circ$). Das temperierte Material wird nun in einem kleineren, mit Wasser von 25° gefüllten Bade auf den Objektträger *C* gesetzt. Hierauf stellt man die Nadelspitze mit Hilfe des Spiegels *D* auf die Bitumenoberfläche ein, bewegt die Zahnstange abwärts bis zum Aufstand auf *E* und liest die Stellung des Zeigers *K* auf der Platte *I* ab. Nunmehr läßt man durch 5 sec langes Lüften von *G* die mit 100 g beschwerte Nadel auf das Material einwirken. Zur Messung der Einsinkzeit ist der Apparat mit einem Sekundenpendel versehen. Man führt die Zahnstange abwärts bis zum Aufstoßen auf *E* und liest erneut die Stellung von *K* ab. Die Differenz beider Ablesungen ergibt den Weichheitsgrad. 1° = 0,1 mm Einsenkung der Nadelspitze.

¹ K. A. Hoepfner u. H. Metzger: Asphalt u. Teer 30, 258 (1930).

² In Deutschland zu beziehen von Gustav Heyde, Dresden-N, Kleiststr. 10.

b) Konsistenzmesser nach Abraham.

Sehr exakte Messungen gestattet der Konsistenzmesser von Abraham¹ (Abb. 167), und zwar in gleicher Weise für weiche Stoffe (z. B. Vaseline) und harte Stoffe (Asphalt). Der Apparat wird in USA. viel benutzt, ist aber nicht offiziell eingeführt.

Mittels des Handrades *O* wird die Feder *B* gerade so stark zusammengedrückt, daß sie den an der Stahlstange *C* befestigten pilzförmigen Tauchkörper *D* mit einer Geschwindigkeit von 1 cm/min — Kontrolle durch Zeiger *K* und Sekundenuhr *M* — in das zu prüfende, durch ein Wasserbad auf konstanter Temperatur gehaltene, in der Blechbüchse *J* befindliche Material eindringen läßt. Die hierzu erforderliche Federspannung wird an der Teilung *E* abgelesen. Für weiche Stoffe benutzt man eine schwache Feder, bei welcher die Teilung *E* die Spannung in Gramm (von 10 zu 10 g, bis 1000 g) angibt, für harte Stoffe eine starke Feder (Ablesung von 0,1 zu 0,1 kg, bis 10 kg). Außerdem werden, je nach der Härte des Materials, 4 verschiedene Tauchkörper von 1, 10, 100 und 1000 qmm Kopffläche benutzt. Alle Messungen werden jedoch durch entsprechende Umrechnung auf den 100-qmm-Körper bezogen. Als „Härtegrad“ gilt die Kubikwurzel aus der an der Teilung *E* abgelesenen, bzw. auf den 100-qmm-Körper umgerechneten Grammzahl². Dieser Härtegrad beträgt z. B. bei 25° bei weichem Vaseline etwa 0,3, bei dem sehr harten Gilsonit etwa 100. Abraham³ benutzt den Konsistenzmesser auch zur Unterscheidung normaler und geblasener Erdölaspalte: Bei einer genau 50° F (27,8° C) unterhalb ihres Erweichungspunktes (Kraemer-Sarnow) liegenden Temperatur zeigten erstere durchweg Härtegrade über 15 (z. B. 21,5—23,5), letztere unter 15 (z. B. 6,7—11,9).

c) Schwimmprobe (Float-Test)

zur Prüfung weicher bzw. sehr zähflüssiger Rückstände, deren Viscosität sich mit den üblichen Viscosimetern nicht mehr bestimmen läßt⁴.

Der Apparat (Abb. 168) besteht aus einer $37,90 \pm 0,20$ g schweren Aluminiumschale *a* und einem $9,80 \pm 0,20$ g schweren konischen Messingmundstück *b* (Maße s. Abb. 168). Der zusammengesetzte und nach der untenstehenden Vorschrift mit Bitumen gefüllte Apparat soll 53,2 g wiegen

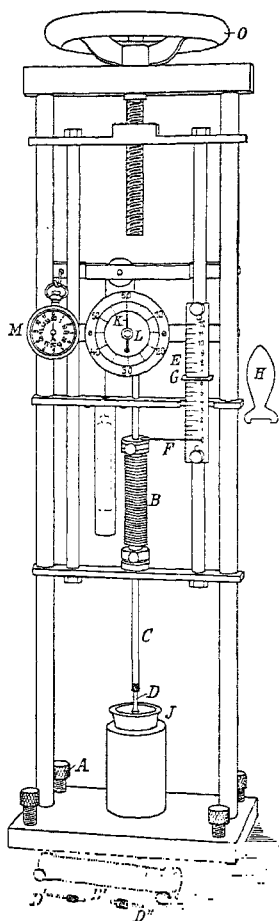


Abb. 167. Konsistenzmesser nach Abraham.

¹ Abraham: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 9, 568 (1909); 11, 676 (1911); H. Abraham: Asphalts and Allied Substances, 3. Aufl., S. 668. New York 1929. Hersteller des Apparates: John Chatillon & Sons, New York.

² Ausführliche Beschreibung des Apparates nebst Tabelle zur direkten Umwandlung der Gramm- oder Kilogrammablesungen in Härtegrade s. bei Abraham: Asphalts usw., S. 669.

³ Abraham: l. c., S. 340.

⁴ Hubbard u. Reeve: Methods for the examination of bituminous road materials, U. S. Dept. of Agriculture, Office of Public Roads, Bulletin Nr. 38. Washington 1911; als Standardmethode der A.S.T.M. eingeführt 1927, s. A.S.T.M.-Jber. 1932 des Comm. D 2, S. 131.

und auf Wasser so schwimmen, daß der Rand der Schale sich $8,5 \pm 1,5$ mm über der Wasseroberfläche befindet. Zum Erwärmen dient das mindestens 185 mm breite und ebenso tief mit Wasser gefüllte Bad c, dessen Temperatur mit einem in $0,2^\circ$ geteilten, von -20 bis $+80^\circ$ C reichenden Thermometer gemessen wird.

Zum Füllen des Apparates stellt man das Mundstück mit dem schmälern Ende auf eine amalgamierte Messingplatte und gießt das bei möglichst niedriger Temperatur aufgeschmolzene Bitumen unter Vermeidung des Einschlusses von Luftblasen hinein.

Nach 5 min langem Abkühlen in Wasser von 50° wird der Überschuß mit einem erwärmten Messer entfernt. Das Mundstück mit der Messingplatte wird dann mindestens 15 und höchstens 30 min lang in Eiswasser gekühlt. Nach Einschrauben des Mundstückes in die Aluminiumschale a wird diese 1 min lang in

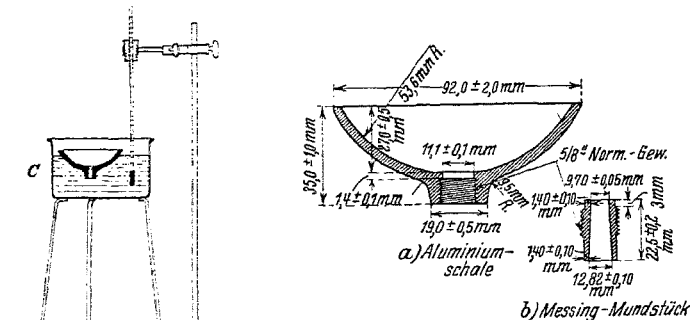


Abb. 168. Apparat für die Schwimmprobe (Float-Test) für Pech, Asphalt usw.

Wasser von 50° getaucht, dann innen sorgfältig ausgetrocknet und auf das Wasserbad c gesetzt, das zuvor auf die während des ganzen Versuchs innerhalb $0,5^\circ$ konstant zu haltende Versuchstemperatur (für zähflüssige Produkte 32° , für halbfeste 50° , für harte 100°) erhitzt wird. Wenn der Bitumenpfropfen weich wird, dringt das Wasser in die Schale und bringt sie zum Sinken. Die in Sekunden gemessene Zeit vom Einsetzen der Schale in das Bad bis zum Durchbruch des Wassers bildet ein Maß für die Konsistenz des Materials.

d) Fließprobe (Flow-Test)

nur zur vergleichenden Prüfung fester, aber leicht schmelzender, bei $15-20^\circ$ knetbarer Asphalte u. dgl. geeignet¹.

Zylindrische Asphaltprobestücke (18 mm lang, 10 mm \varnothing) werden auf gewelltem Messingblech, das im Winkel von 45° geneigt, in einem geschlossenen Trockenschrank bestimmte Zeit erhitzt wird, mit einem Asphalt von bekannten Eigenschaften bezüglich ihres Fließvermögens verglichen. Die Wellblechplatte wird am zweckmäßigsten im Luftbad erhitzt und unten durch Asbestbelag gegen etwaige Überhitzung durch die Metallteile des Luftbades geschützt.

Zur Erzielung absolut vergleichbarer Werte verfährt man nach DIN 1995, Ausgabe 1929. S. 7, folgendermaßen:

An das eine Ende eines Messingwellbleches von 15 mm Wellenlänge und 5 mm Höhe legt man einen in einer Springform hergestellten zylindrischen Asphaltkörper von 20 mm Länge und 10 mm \varnothing und setzt das Blech dann mit Hilfe eines Holzklotzes so in einen auf 45° erwärmten Trockenschrank, daß es eine Neigung

¹ Köhler-Gräfe: Natürliche und künstliche Asphalte, S. 403. Braunschweig 1913.

von 150° erhält und nirgends das Ofenmetall berührt. Nach 30 min nimmt man das Blech heraus, legt es waagrecht und mißt die Fließlänge des Asphalts in mm.

5. Streckbarkeit (Duktilität).

Die Streckbarkeit der Bitumina — eine der wichtigsten Eigenschaften für Straßenbaustoffe u. dgl. — wird allgemein mit dem Duktilometer von A. W. Dow¹ bestimmt. Man ermittelt auf dem Apparat (Abb. 169) die Länge, zu der ein bestimmt geformtes Bitumenstück sich unter genaue festgelegten Bedingungen ausziehen läßt, ohne zu zerreißen.

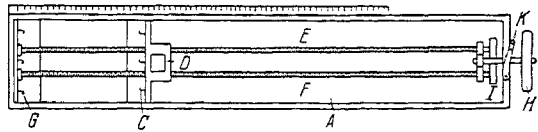


Abb. 169. Duktilometer nach Dow mit Handantrieb.

Versuchsausführung.

Man gießt das aufgeschmolzene und gut durchgerührte Bitumen in dünnem Strahl in die auf einer amalgamierten oder mit einer Mischung von Glycerin und Dextrin² bestrichenen Messingplatte liegende, in gleicher Weise vorbehandelte, zusammengeschraubte, $10 \pm 0,1$ mm tiefe Messingform (Abb. 170), und zwar so, daß nach dem Abkühlen noch ein Bitumenüberschuß verbleibt, läßt dann auf Zimmertemperatur abkühlen, legt die gefüllte Form 30 min in ein großes Wasserbad von 25° und schneidet den Bitumenüberschuß mit einem angewärmten Messer ab. Nach weiterem Istst. (nach A.S.T.M.-Vorschrift mindestens $1\frac{1}{2}$ std.) Temperieren der Form nebst Unterlage im Wasserbade von 25° setzt man die Form in den gleichfalls mit 25° warmem Wasser gefüllten Prüfapparat, befestigt die Haken des Apparates an den Ösen der Form, entfernt die Seitenteile der letzteren und zieht die beiden Enden durch Drehen des Handrades H mit einer Geschwindigkeit von $5 (\pm 0,05)$ cm/min = 1 Umdr./sec auseinander. Diejenige Entfernung der beiden Messingbacken voneinander, bei welcher der allmählich immer dünner werdende Bitumenfaden abreißt, wird an der Teilung des Apparates in cm abgelesen und gibt direkt die Duktilität an. Während des Streckversuchs muß das Material mindestens 2,5 cm hoch mit Wasser von 25° bedeckt sein.

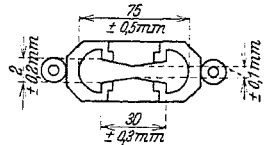


Abb. 170. Messingform für die Bitumenbriketts.

Jeder Versuch ist zweimal zu wiederholen und der Mittelwert der 3 Messungen zu bilden. Prüffehler $\pm 10\%$.

In USA. prüft man außer bei 25° gewöhnlich auch bei 0° und 45°.

Zur Erzielung einer sehr gleichmäßigen Dehnungsgeschwindigkeit wurde das Duktilometer auch mit elektrischem Antrieb ausgerüstet³ (s. Abb. 171).

Über die Größe der Duktilität verschiedener Bitumina vgl. Tabelle 93. Durch die bei der Verarbeitung notwendige Erhitzung wird die Duktilität verringert, und zwar in der Praxis, wo häufig bis auf 180° erhitzt werden muß, noch wesentlich stärker, als aus der Tabelle 93 zu ersehen ist, da dort

¹ A. W. Dow: Proc. Amer. Soc. Test. Mater. 3, 352 (1903); die Methode wurde von der A.S.T.M. 1926 als Standardmethode (D 113—26 T) eingeführt und ist jetzt in der gleichen Form auch in Deutschland vorgeschrieben (DIN 1995, Ausg. 1929; Deutscher Straßenbauverband, Vorschriften für die Beschaffenheit usw. von bituminösen Bindemitteln im Straßenbau, 4. Ausg., 1932).

² Hierdurch soll Ankleben des Bitumens an der Form oder der Unterlage verhindert werden.

³ Bezugsquelle: Gustav Heyde, Dresden-N, Kleiststr. 10.

nur die Werte nach 5std. Erhitzung auf 163° (gemäß den Normen) angegeben sind.

Die Prüfung verschiedener Proben Natur- und Erdölaspphalt auf Weichheit und Streckbarkeit bei verschiedenen Temperaturen (15 , 20 und 25°) ergab Folgendes¹:

Streckbarkeit und Weichheit laufen nicht miteinander parallel.

Auch Stoffe mittlerer Weichheit können sehr große Streckbarkeit besitzen.

Von zwei nach Ursprung und sonstigen Eigenschaften ganz verschiedenen Stoffen (Naturaspphalt und Erdölaspphalt), die im ursprünglichen Zustand gleiche Weichheit hatten und nicht streckbar waren, brauchte der Erdölaspphalt die 3fache Menge Ölzusatz wie der Naturaspphalt, damit beide den gleichen Weichheitsgrad 50 und die annähernd gleiche Streckbarkeit erhielten.

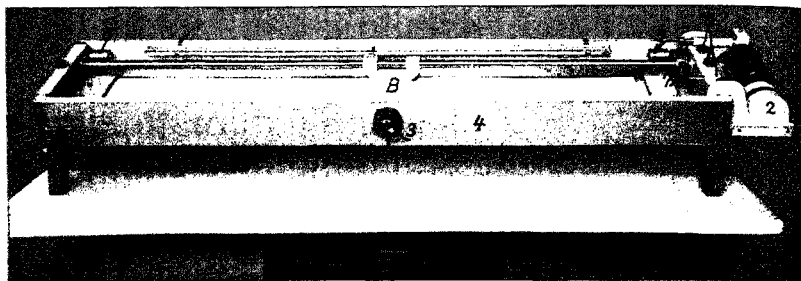


Abb. 171. Duktillometer nach Dow mit elektrischem Antrieb (seitliche Ansicht).

Ein anderer Erdölaspphalt, der im ursprünglichen Zustand ebenso weich war wie ein Naturaspphalt, wurde durch geringen Ölzusatz weicher und streckbarer als der Naturaspphalt bei größerem Ölzusatz. Weichheit und Streckbarkeit werden also durch Ölzusätze ganz verschieden beeinflusst.

Erst durch die Mischung der ursprünglichen Asphalte und Pechе mit einem möglichst dünnflüssigen Öl, z. B. schwerem deutschen Paraffinöl ($d_{15} = 0,920$) aus Braunkohlenteer, treten die Eignungen der Asphalte und Pechе als Baustoffe hervor.

Über die — mit Recht oder Unrecht angenommene — Beeinträchtigung der Streckbarkeit eines Bitumens durch Paraffingehalt s. S. 418. Auch die mit Luft heiß geblasenen Ölrückstände, sog. Mineralgummi, sind oft nur wenig streckbar; indessen hat Jachzel² mit luftgeblasenem Bitumen aus Pacura auch Asphalte von hoher Duktilität (14 bis über 100 cm) erhalten.

6. Gewichtsverlust und Veränderlichkeit beim Erhitzen.

Diese Prüfung ist einerseits eine Gebrauchsprüfung, insofern als die Veränderung der physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Bitumina nach der Erhitzung möglichst klein sein soll (s. Lieferbedingungen, S. 459), andererseits kann sie mitunter zur Identifizierung des Materials herangezogen werden, da z. B. Erdölrückstände bei gleichem Schmelzpunkt weniger flüchtige Stoffe enthalten als rohe Naturasphalte³. Sehr hoch ($> 20\%$ in 5 h bei 163°) ist naturgemäß der Gehalt der „cut-back“-Asphalte (mit Destillaten verdünnte Rückstände) an flüchtigen Bestandteilen⁴.

¹ Gary: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **33**, 210 (1915).

² J. Jachzel, D.R.P. 448332 (1925), briefl. Mitt. vom 17. Juni 1929.

³ Vgl. Abraham: l. c., S. 345 u. 697. ⁴ Ebenda, Tabellé 31, S. 426.

a) Verfahren der Zentralstelle für Asphalt- und Teerforschung und des Deutschen Straßenbauverbandes. 50 g Asphalt werden in einer Petrischale aus Messing von 128 mm l. W. und 15 mm innerer Randhöhe durch vorsichtiges Erwärmen gleichmäßig verteilt und dann innerhalb eines Luftbades, auf einem starken Holzklötz als Unterlage horizontal stehend, 5 h lang auf $163 \pm 1^\circ$ erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Gewichtsverlust ermittelt, ferner werden Tropfpunkt Ubbelohde, Erweichungspunkt Kraemer-Sarnow, Brechpunkt, Duktilität und Penetration bei 15 bzw. 25° nochmals festgestellt. Die Veränderung dieser physikalischen Konstanten gibt ein Maß für die mehr oder weniger große Beständigkeit des Asphalts.

Zur Erzielung möglichst gleichmäßiger Temperaturen eignet sich der Trockenofen nach Heraeus. Es dürfen nicht mehrere Proben gleichzeitig in demselben Trockenschrank erhitzt werden.

b) Verfahren der A.S.T.M. In USA. benutzt man für Pech und Asphalte das gleiche Prüfverfahren wie für Schmieröle (s. S. 328, Verfahren D 6—30).

Nach J. Manheimer¹ zeigen paraffinreiche Bitumina bei der vorstehenden Prüfung statt einer Gewichtsabnahme meistens eine Zunahme; paraffinarme Bitumina ergeben anfangs einen Gewichtsverlust, der aber bei längerer Fortsetzung der Erhitzung immer kleiner wird und schließlich gleichfalls in eine Gewichtszunahme übergeht.

III. Chemische Prüfungen.

1. Mechanische Beimengungen.

Erdölaspalte enthalten häufig Salze, welche aus der in den Erdölen stets vorhandenen Salzsole stammen, daneben bei Asphalt aus nicht genügend abgelagerten Ölen auch feinen Sand und Ton (Bohrschlamm), sowie auch infolge pyrogener Zersetzungsvorgänge bei der Destillation entstandenen Koks in wechselnden Mengen.

Die festen Fremdstoffe werden gemäß S. 119, jedoch unter Verwendung von CS_2 oder CHCl_3 an Stelle von Benzol, bestimmt.

Koks (bzw. „freier Kohlenstoff“), der sich durch die dunkle Farbe der mit Benzol gewaschenen mechanischen Verunreinigungen verrät, wird indirekt mit hinreichender Genauigkeit durch Veraschen der letzteren bestimmt. (Mechanische Verunreinigungen minus Asche = Koks.) Die Asche ist im Bedarfsfall nach den üblichen anorganisch-analytischen Methoden qualitativ und quantitativ zu untersuchen.

2. Verkokungsrückstand.

Der Verkokungsrückstand (in USA. „fixed carbon“ genannt) wird nach der Vorschrift S. 572 (Steinkohlenteerpech) bestimmt. In USA. arbeitet man nach folgendem sehr ähnlichen Verfahren²:

Man erhitzt 1 g Pech bzw. Asphalt in einem 35—40 ccm fassenden Platintiegel mit übergreifendem Deckel mittels eines Mekerbrenners Nr. 4 (obere Brennerrohrweite 25 mm außen) genau 7 min lang so, daß die 20 cm hohe, etwa 950° heiße Flamme den Tiegel umspült (Brennerrand 6—8 cm unter dem Tiegelboden).

¹ J. Manheimer: Briefl. Mitt. vom 29. I. 1933; vgl. auch Tabelle 93, S. 404.

² Abraham: Asphalts usw. 3. Aufl., S. 711.

Nach Wägung des erkalteten Tiegels glüht man diesen scharf bis zur völligen Veraschung des Rückstandes, läßt erkalten und wägt abermals. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt den Gehalt an „fixed carbon“.

3. Paraffingehalt.

Die Ansichten über die praktische Bedeutung des Paraffingehalts sind geteilt. Nach weit verbreiteten Anschauungen soll ein hoher Paraffingehalt die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Duktilität eines Bitumens ungünstig beeinflussen, namentlich wenn dieses, wie es bei der Verarbeitung des Gußasphalts erforderlich ist, auf 180° und höher erhitzt wurde. Den Beispielen, welche diese Ansicht zu beweisen scheinen¹, lassen sich jedoch andere gegenüberstellen, welche zum entgegengesetzten Ergebnis führen². Nach Suida und Kamptner ist weniger die absolute Höhe des Paraffingehalts als die Krystallisationsneigung des Paraffins für etwaige ungünstige Einflüsse auf die physikalischen Eigenschaften des Bitumens wesentlich. Kleine Mengen gecracktes (grobkrystallines) Paraffin können schädlicher wirken als größere Mengen ceresinartiger (nur mikrokrySTALLINER) fester Kohlenwasserstoffe. Auch die Anwesenheit von Schutzkolloiden, welche das Auskrystallisieren des Paraffins verhindern, ist von Bedeutung.

Den ungünstigen Einfluß des Paraffins erklärt Manheimer (l. c.) damit, daß bei paraffinhaltigem Bitumen jedes Bitumenteilchen von einer Paraffinhaut umgeben ist, welches die Klebkraft naturgemäß herabsetzt. Hierdurch wird die Duktilität verringert, und z. B. bei Dachpappen, die mit paraffinreicher Tränkmasse behandelt sind, die Bildung eines einheitlichen Verbandes mit einer nachher aufgetragenen Deckschicht aus gutem (paraffinfreiem) Bitumen verhindert.

Entsprechend der zur Zeit herrschenden Ansicht ist der Paraffingehalt von Asphalten u. dgl. einstweilen schematisch in Deutschland auf 2%, in Österreich auf 3% begrenzt (vgl. S. 459).

Man kann den Paraffingehalt im Asphalt zwar wie beim rohen Erdöl durch Destillation des Pechs (Asphalts) bis auf Koks und Fällung des Destillats mit Alkohol-Äther, Butanon od. dgl. nach S. 169 bestimmen, jedoch treten hier relativ noch stärkere Fehler durch Zersetzung bzw. Veränderung des Paraffins auf als beim Erdöl selbst, da die in diesen Rückständen enthaltenen Paraffine im wesentlichen zu den höchstmolekularen, kaum noch unzersetzt destillierbaren Gliedern der Paraffin- bzw. Isoparaffin- (Ceresin-)reihe gehören. Reproduzierbare Ergebnisse lassen sich jedenfalls nur unter Innhaltung genau vorgeschriebener Bedingungen (Destillationsapparatur,

¹ S. besonders Marcusson: *Natürliche und künstliche Asphalte*, 1921, S. 89; H. Burstin: *Petroleum* 25, 257 (1929); A. v. Skopnik: *Asphalt u. Teer* 29, 772 (1929); Longinus: *Erdöl u. Teer* 8, 125 (1932); J. Manheimer: *Petroleum* 28, Heft 16, 1 (1932).

² F. Limbach: ebenda 26, 683 (1930); Bandte: *Asphalt u. Teer* 32, 289 (1932); *Erdöl u. Teer* 8, 380 (1932); s. auch H. Suida u. H. Kamptner: *Asphalt u. Teer* 31, 669 (1931), sowie die dort angeführten Versuche von Dow und Smith. Auch H. Abraham: *Asphalts and Allied Substances*, 3. Aufl. New York 1929, S. 739, bestreitet einen generellen Zusammenhang zwischen Paraffingehalt und Qualität des Bitumens.

Destillationsdauer) erzielen¹; aber auch diese Ergebnisse entsprechen nicht dem wahren Paraffingehalt (je größer die Destillationsgeschwindigkeit, desto höher die Paraffinausbeute).

Um die Zersetzungsgefahr für das Paraffin zu verringern, destilliert man nach Marcusson² das Pech nicht unmittelbar, sondern man isoliert daraus zunächst durch Lösen in Petroläther und Raffination mit H_2SO_4 die das Paraffin enthaltenden hellen Öle und unterwirft nur diese der Crackdestillation. Nach Vorschrift des Deutschen Straßenbau-Verbandes³ verfährt man wie folgt:

Man löst 20 g Asphalt in einem kleinen Kölbchen in 30 ccm Benzol am Rückflußkühler, gießt die Lösung ohne Rücksicht auf etwa Ungelöstes in 400 ccm Normalbenzin und spült das Kölbchen mit 40 ccm Normalbenzin nach. Nach dem Absetzen wird die Flüssigkeit von den ausfallenden asphaltartigen Stoffen abgesaugt, mit Normalbenzin nachgewaschen und zur völligen Befreiung von Asphaltstoffen 3mal mit je 30 ccm konz. H_2SO_4 im Scheidetrichter geschüttelt. Die noch mit 1,0-n alkoholischer KOH (Alkohol 50%) und dann einige Male mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gegen Phenolphthalein gewaschene Normalbenzinlösung wird eingedampft und der Rückstand je 10 min lang bei 105° bis zur annähernden Gewichtskonstanz getrocknet. Das so ermittelte Gewicht des Öles wird auf aschefreie Ausgangsmasse umgerechnet.

Eine genau gewogene, möglichst große Menge dieses Öles wird in einem Destillierkölbchen ohne Thermometer innerhalb mindestens 6 und höchstens 7 min (einschließlich Anheizen) bis auf Koks destilliert und das Destillat gewogen.

Das Destillat wird in 20–30 ccm Äther-Alkohol absol. (1:1) gelöst und die Lösung in einem Reagensglase auf –20° abgekühlt. Der bei –20° an der Saugpumpe abfiltrierte Filtrückstand (Paraffin) wird mit je 30 ccm Alkohol-Äther von –20° 3mal nachgewaschen. Es soll dann nach dem Verdampfen von etwa 5 ccm der zuletzt aufgegebenen Waschflüssigkeit kein öliges Rückstand bleiben. Man löst dann das Paraffin in warmem Benzol, verdampft das Lösungsmittel, trocknet 15 min bei 105° und wägt. Das Gewicht ist auf nicht destilliertes Öl und auf die Ausgangsmasse zu beziehen.

Von dem so erhaltenen Paraffin ist in jedem Fall der Schmelzpunkt am rotierenden Thermometer oder im Capillarrohr zu ermitteln; er muß über 35° liegen. Prüffehler $\pm 0,5\%$.

Nach J. Müller und D. Wandycz⁴ fallen die Paraffinwerte selbst bei Innehaltung der von Suida und Janisch angegebenen kurzen Destillationszeit noch zu niedrig aus; sie empfehlen daher folgendes Verfahren, das auf dem geringen Lösungsvermögen des Pyridins für Paraffin und seinem – bei der Bestimmung des sog. „freien Kohlenstoffs“ in Teeren (S. 563) schon lange benutzten – hohen Lösungsvermögen für Harze und Asphaltstoffe beruht und bei welchem chemische Raffination und Destillation vollständig vermieden werden.

Das zu verwendende Pyridin ist die – nicht ganz wasserfreie – Fraktion, welche man aus handelsüblichem, etwas wasserhaltigem Pyridin durch Destillation mit Dreikugelaufsatz (2 Tropfen pro sec) bei 112–114° (730 mm) erhält⁵. 100 ccm dieser Fraktion lösen bei 0° 0,097 g, bei –10° 0,054 g Paraffin (Schmelzpunkt etwa 50°); völlig wasserfreies Pyridin hat ein höheres Lösungsvermögen.

¹ Littlejohn u. Thomas: Journ. I.P.T. 16, 814 (1930); vgl. Erdöl u. Teer 7, 127 (1931).

² Marcusson: Chem.-Ztg. 32, 965 (1908).

³ Vgl. auch H. Suida u. W. Janisch: Asphalt u. Teer 31, 503 (1931).

⁴ J. Müller u. D. Wandycz: ebenda 32, 708 (1932).

⁵ Bei anderem Druck sind die Siedegrenzen für je 10 mm Hg um 0,4° zu korrigieren.

Man schüttelt 2,5—3,5 g Asphalt, der entweder (Hartasphalt) in erbsengroßen Stücken oder (Weichasphalt) geschmolzen in einen 100—200 ccm fassenden Kolben eingefüllt wird, $\frac{1}{2}$ h mit Petroläther (Kp. 30/40°, 20 ccm Petroläther pro g Asphalt). Nach $\frac{1}{2}$ std. Stehenlassen filtriert man die Lösung in einen Weithals-Erlenmeyerkolben (200 ccm), wäscht den Niederschlag mit 60—70 ccm Petroläther mittels Spritzflasche nach, dampft das Filtrat ein und erhitzt den Rückstand noch mindestens $\frac{1}{2}$ h auf dem siedenden Wasserbade zur Vertreibung der letzten Benzinspuren.

Das Filter mit dem Asphalt Niederschlag wird im Graefe- oder Besson-Apparat mit absolutem Alkohol erschöpfend extrahiert (1 h). Nach Abdampfen des Alkohols löst man den Rückstand in heißem Pyridin und vereinigt diese Lösung mit dem Rückstand der Petrolätherlösung. Der Extraktionskolben wird mit Pyridin ausgespült, insgesamt sind pro g Ausgangsmaterial 15 ccm Pyridin zu verwenden.

Zur vollständigen Lösung erhitzt man noch 2—3 min auf dem Wasserbade und kühlt die Pyridinlösung nunmehr nach und nach, zunächst durch Stehenlassen bei Zimmertemperatur, dann mit Leitungswasser, schließlich in Eis, auf $\div 1$ bis 0° ab. Nach $\frac{1}{2}$ std. Stehen bei 0° wird das ausgeschiedene Paraffin auf einem auf 0° gekühlten Trichter gemäß S. 172 unter schwachem Saugen abfiltriert und mit 30 ccm Pyridin (0°) nachgewaschen.

Das noch braungefärbte Paraffin wird in 30 ccm heißem Benzol gelöst und mit einer Mischung von 20% aktiver Kohle und 80% Bleicherde (4—4,5 g Bleichmittel auf 1 g der voraussichtlich vorhandenen Paraffinmenge) 5 min am Rückflußkühler gekocht (gelegentlich umschütteln!). Die Lösung wird durch ein mit Benzol benetztes Filter heiß in ein gewogenes niedriges Becherglas filtriert, das Filter mit 30 ccm heißem Benzol nachgewaschen und das Benzol aus dem Filtrat verdampft. Zur Entfernung von Pyridinspuren erhitzt man das zurückbleibende Paraffin 20—30 min im Trockenschrank auf 110—115°. (Paraffinverluste treten bei dieser Temperatur selbst in 2—3 h nicht ein, da es sich ja bei den Asphalt-rückständen nur um hochsiedendes Paraffin handelt.) Man läßt das Becherglas im Exsiccator erkalten und wägt.

Die hiernach erhaltenen Ergebnisse waren gut reproduzierbar (höchste Differenzen der Paraffingehalte 0,4—0,5%, ber. auf Asphalt), aber stets höher als nach Marcusson, zum Teil sogar 2—3mal so hoch; die abgeschiedenen Paraffine hatten Erstarrungspunkte (rotierendes Thermometer) zwischen 48 und 60°.

Das vorstehende Verfahren dürfte voraussichtlich vom polnischen Normalisationskomitee offiziell eingeführt werden.

Auch Suida und Kampfner¹ beschreiben ein Verfahren zur Abscheidung des Paraffins, bei welchem Destillation und Raffination mit H₂SO₄ völlig vermieden werden.

Das Verfahren besteht im Behandeln des Asphalts mit kaltem Petroläther (Kp. < 50°), Entfärbung der Petrolätherlösung mit sehr viel Bleicherde (5 g für 1 g Asphalt), Fällung der festen Kohlenwasserstoffe mit Butanon bei 0° (nach Abdampfen des Petroläthers), Auflösen der vom Butanon getrennten Fällung in Petroläther, nochmalige Entfärbung mit Bleicherde, Abdampfen des Petroläthers und Fällung des Paraffins mit Alkohol-Äther (1:3), zuerst bei 0° (Hartparaffin, Schmp. 50—59°), dann bei —20° (Weichparaffin). Die auf diese Weise aus verschiedenen Asphalten abgeschiedenen Hartparaffinmengen waren bis zu 70% höher als die durch Raffination und Destillation erhaltenen Mengen.

4. Nachweis von fremden Pechen, Asphalten und Kolophonium in Erdölasphalten.

a) Fettpeche.

Pechartige Destillationsrückstände der Kerzenfettsäuren, des Wollfettes, des Palmöls usw., wie Stearinpech, Wollfettpech usw., dienen wie

¹ Suida u. Kampfner: Asphalt u. Teer 31, 669 (1931).

Erdölasphalt zur Herstellung von Heißwalzenschmierem, Kabelisolierten, Dachpappenimprägnierungen usw. Die weicheren Fettpeche enthalten noch beträchtliche Mengen Fettsäuren und Ester, Erdölasphalte höchstens minimale Mengen Naphthensäuren oder anderer organischer Säuren. Im übrigen reichern sich in den Fettpechen die bei der Destillation der Fettstoffe immer entstehenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffe neben asphaltartigen, sauerstoffhaltigen Körpern um so mehr an, je stärker die Pech abdestilliert, also je härter sie sind.

Fettpech gibt fettartigen Geruch beim Erhitzen der Probe im Wasserbad; über freier Flamme im Reagensglas für sich oder besser mit gepulvertem Kaliumbisulfat erhitzt, gibt es stechenden Acroleingeruch. Die Dämpfe des Acroleins reduzieren ammoniakalische Silberlösung.

Destillationsprobe. Bei trockener Destillation geben Fettpeche Destillate mit merklichem Fettsäuregehalt, Erdölasphalte und Braunkohlenteerpeche, auch geblasene Erdölasphalte¹, dagegen fast säurefreie Destillate (s. Tabelle 94). Die nicht mit freier Flamme, sondern mit überhitztem Wasserdampf (auf etwa 300°) destillierten Fettpeche geben noch stärkere Säuregehalte im Destillat.

Tabelle 94. Säurezahlen der Crack- bzw. Wasserdampfdestillate verschiedener Pechе.

Fraktion		I	II	III
Gesamtdestillat etwa %		25	50	25
Crackdestillate	Hartes Wollfettpech . .	5,2	1,1	0,1
	Gemisch harter Fettpeche	5,3	1,0	0,6
	Harte Erdölasphalte . .	0,4	0,4	0,3
	Braunkohlenteerpech I .	0,1	0,2	0,4
	Braunkohlenteerpech II	0,2	0,6	0,6
Wasserdampfdestillate	Hartes Fettpechgemisch	14,6	13,7	13,4
	Weiches Wollfettpech .	34,8	37,8	7,0

Auch die Crackdestillate einzelner Naturasphalte weisen recht erhebliche Säuremengen auf, die sich aber durch harzartig spröde Konsistenz und geringe Löslichkeit in Petroläther von den aus Fettpechen abdestillierten Säuren unterscheiden.

Die Destillate der Fettpeche enthalten reichliche Mengen (14—17%) nach dem Alkohol-Ätherverfahren (S. 171) abscheidbares Paraffin².

Die spez. Gew. der über freier Flamme abgetriebenen Destillate der Fettpeche liegen wie bei den in gleicher Weise erhaltenen Destillaten von Erdöl- und Braunkohlen-Schwelteer-Pechen erheblich unter 1; im Gegensatz zu ihnen haben Destillate aus Steinkohlen-Hochtemperaturteer-Pechen $d > 1,0$; weitere Unterschiede s. S. 423.

Da der deutsche Zolltarif Pechе mit $d > 1$ zollfrei läßt, werden leichtere Pechе gelegentlich durch Mineralien (Schwerspat u. a.) oder Harz beschwert.

Anorganische Zusätze sind an der Höhe des Aschengehaltes sowie durch qualitative Prüfung der Asche, Harzgehalt nach Auskochen der Pechе mit 70%igem Alkohol und Eindampfen der alkoholischen Auszüge an der Morawskischen Reaktion des Rückstandes, auch an einer Erhöhung der Säurezahl, zu erkennen:

¹ Holde u. Weill: Petroleum 19, 451 (1923); die erste Hälfte des Crackdestillats geblasener Erdölasphalte vom Schmp. 70—150° war säurefrei.

² Donath: Chem.-Ztg. 17, 1788 (1893). Nach Holde u. Marcusson: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin Dahlem 18, 151 (1900); Ber. 23, 3171 (1900), enthält das aus Fettpechdestillaten abgeschiedene Paraffin 84,9—85,3% C, 14,3—14,9% H, 0,05—0,68% O; beim flüssigen Anteil des von Fettsäuren befreiten Destillates betrug C 85,9, H 13,7%.

Verseifungszahl. Fettpeche haben im allgemeinen infolge ihres merklichen Gehaltes an Fettsäuren und Estern erheblich höhere Verseifungszahlen (33—106) als normale Erdöl- und Braunkohlenteer-Destillationsrückstände (8—21)¹ und Naturasphalte (29—37). Mit Luft bei höheren Temperaturen geblasene völlig neutrale Erdölaspalte vom Schmp. 70—150° ergaben allerdings höhere Verseifungszahlen (12—42)². Das beim Abblasen überdestillierende Öl war ebenfalls fast völlig säurefrei und bildete, mit NaOH gekocht, keine Seife, obwohl es beim Kochen mit 0,5-n alkoholischer Lauge Verseifungszahl 17 zeigte. Die Verseifungszahlen der Pech- und des Destillats dürften mithin auf oxydierende Wirkung der alkoholischen Lauge bzw. deren Einwirkung auf Schwefelverbindungen zurückzuführen sein. Bestimmung der Verseifungszahl s. S. 113.

Verseifungszahl nahe bei 100 deutet auf reines Fettpech. Liegt sie niedriger, so werden Erdölaspalt und Naturaspalt neben Fettpech nach folgendem Verfahren, das noch Gegenwart von 20% Erdölaspalt erkennen läßt, nachgewiesen:

Probe von Malencovič. Erdölrückstände, in noch stärkerem Maße Naturasphalte, geben im Gegensatz zu Fettpechen mit Quecksilberbromidlösung infolge ihres sulfidartig gebundenen Schwefels ätherunlösliche Doppelverbindungen. Bei negativem Ausfall der Probe sind daher Erdöl- und Naturasphalte abwesend:

5 g Pech werden in 12 ccm Benzol unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit 15 ccm 0,5-n alkoholischer KOH versetzt, kurz umgeschüttelt und schnell mit etwa 100 ccm 96%igem Alkohol verdünnt. Nach kurzem Stehen wird die alkoholische Lösung abgegossen, der im Kolben verbleibende Rückstand noch mit wenig Alkohol nachgewaschen, durch Erwärmen des auf dem Wasserbade mittels Wasserstrahlpumpe evakuierten Kolbens möglichst vom Alkohol befreit und schließlich im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Den Rückstand löst man unter Erwärmen am Rückflußkühler in Äther unter Zusatz von etwas gekörntem CaCl₂, läßt absetzen und filtriert nach dem Erkalten von den ungelösten Asphaltenen durch ein Faltenfilter in ein etwa 3,5 cm weites Reagensglas ab. Die so erhaltene Lösung versetzt man mit 10 ccm Quecksilberbromidlösung (5 g HgBr₂ in 250 ccm wasserfreiem Äther) und läßt über Nacht stehen. Der Bodensatz wird abfiltriert, mit Äther ausgewaschen und mit warmem Benzol vom Filter gelöst. Mitausgefallenes Quecksilberbromür bleibt bei dieser Behandlung auf dem Filter ungelöst zurück. Merkbare Mengen Erdöl- oder Naturasphalt geben einen Niederschlag, der sich in heißem Benzol mit schwarzbrauner Farbe löst.

Kupfergehalt der Fettpeche. Im Gegensatz zu Erdöl, das nur aus schmiedeeisernen oder gußeisernen Blasen destilliert wird, destilliert man Fettsäuren vielfach — außer aus gußeisernen — auch aus kupfernen Blasen. Die hierbei erhaltenen Pech- und Asphalte enthalten Cu-Seifen; ein Cu-Gehalt des Peches deutet somit auf Anwesenheit von Fettpech.

Ölige Anteile. Die Benzollösung des Peches gibt, mit Benzin und konz. H₂SO₄ behandelt (S. 428), bei Stearinpechen 3,3—11,8%, bei Wollfettpechen 15,4—40% ölige Anteile, also weniger als bei Erdölaspalten (40—60%).

Unterscheidung von Stearin- und Wollfettpech. Beim Kochen mit starker alkoholischer KOH gibt Wollfettpech im Gegensatz zu Stearinpech einen in siedendem Alkohol und in heißem Wasser schwer löslichen Niederschlag, der beim Behandeln mit HCl dunkle Fettsäuren abspaltet³. Diese werden, mit Alkohol und Blutkohle gereinigt und umkrystallisiert, schneeweiß und schmelzen bei 80—82,5°⁴.

10 g Pech werden mit 50 ccm alkoholischer 0,5-n KOH $\frac{1}{2}$ h am Rückflußkühler gekocht. Eine nach dem Erkalten gebildete krystallinische Ausscheidung oberhalb der unlöslichen Pechanteile deutet auf Anwesenheit von Wollfettpech hin.

¹ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **24**, 1297 (1911).

² Holde u. Weill: l. c.

³ Donath u. Margosches: Chem. Ind. **27**, 224 (1904).

⁴ Vielleicht unreine Lanocerinsäure (bzw. deren Lacton), deren K-Salz in Alkohol und Wasser schwerlöslich ist (vgl. S. 963).

b) Holzteer-, Kienteer-, Steinkohlen- und Braunkohlenteerpech.

α) Holzteerpeche¹ unterscheiden sich von allen übrigen Pechen durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem CCl_4 , ferner dadurch, daß sie beim Destillieren neben einer öligen Schicht noch ein wässriges, sauer (Essigsäure) reagierendes Destillat (wenigstens einige Tropfen) geben. (Näheres über die Holzteere selbst s. S. 593.)

Hartholzteerpech (von Laubhölzern) ist schwarz, hat d_{25}^{20} 1,2—1,3, ist frei von Schwefel, Paraffin, Naphthalin und Anthracen, bei 95—100° zu 97—100% sulfonierbar, enthält 60—95% verseifbare Stoffe, davon bis zu 20% Harzsäuren, welche die Kolophoniumreaktion geben, und gibt positive Diazoreaktion.

Kienteerpech (Weichholzteerpech) hat d_{25}^{20} 1,10—1,15, 45—75% verseifbare Bestandteile, davon bis 40% Harzsäuren (Kolophonium), und im übrigen die gleichen Eigenschaften wie Hartholzteerpech.

Eine Probe Kienteerpech zeigte z. B. wie Kienteer infolge hohen Gehalts an Harzsäuren Säurezahl 57. Von den zwischen 200 und 300° siedenden, teils wässrigen, teils öligen Destillaten waren letztere im gleichen Volumen Normalbenzin zu 90%, im 4fachen Volumen Normalbenzin nur zu 80% löslich, die höher siedenden Destillate im gleichen Volumen Normalbenzin fast ganz, im 4fachen Volumen weniger löslich. In Mineralölen ist Kienteerpech nicht vollkommen löslich, wohl aber in Teerfettöl, mit Paraffin und Erdöl-asphalt nicht homogen mischbar, dagegen mit Montanwachs².

Hartholzteer- und Kienteerpech lösen sich in CS_2 bis zu 95%; in leichtsiedendem Benzin (sog. 88° Naphtha, d. h. Petroläther von 88° Bé = 0,637 g/ccm bei 15°, der zu mindestens 85% zwischen 35 und 65° siedet und frei von ungesättigten oder cyclischen Kohlenwasserstoffen ist) ist Hartholzpech zu 15—50%, Weichholzpech zu 25—80% löslich. In Alkohol lösen sich weiche und mittelharte Holzteerpeche leicht, harte Pecher nur wenig; Aceton löst Holzteerpeche besser als CS_2 *. Die Erweichungspunkte (Kraemer-Sarnow) liegen etwa zwischen 40 und 100°. Holzteerpeche zeigen im Vergleich zu anderen Pechen kräftigen aromatischen Geruch beim Zerkleinern oder Erhitzen. Im Reagensglas stark erhitzt, entwickeln sie Essigsäuredämpfe, die Lackmuspapier rötend. Holzteerpeche sind nicht wetterbeständig und daher für Außenanstriche, Bauzwecke u. dgl. ungeeignet.

β) Steinkohlen-Hochtemperaturteerpech und verwandte Pecher, z. B. Ölgasteerpech, enthalten erhebliche Mengen „freien Kohlenstoff“; alle übrigen nicht bis zur Verkokung destillierten Pecher sind in Benzol oder CS_2 ganz oder bis auf geringfügige Mengen löslich. Durch den Gehalt an freiem Kohlenstoff und an Asche lassen sich die einander sonst ziemlich ähnlichen Steinkohlenteerpeche³ verschiedener Gewinnungsart zum Teil voneinander unterscheiden. Gasanstaltsteerpech aus Horizontal- und Schrägretorten enthält 30—55 bzw. 25—40% freien Kohlenstoff, 0—0,5% Asche; Vertikalofenteerpech: 5—35% freien Kohlenstoff, 0—0,5% Asche; Koksofenteerpech: 6—40% freien Kohlenstoff, 0—0,5% Asche; Hochofenteerpech: 15—35% freien Kohlenstoff, 10—20% Asche; Generatorteerpech 15—40% freien Kohlenstoff, 0—2% Asche; Tieftemperaturteerpech: 2—25% freien Kohlenstoff, 0—3% Asche⁴. Bestimmung des freien Kohlenstoffes mit Anilin und Pyridin s. S. 563.

Der Schwefelgehalt der Steinkohlenteerpeche beträgt in der Regel 0,6—0,8%. Infolge seines Gehaltes an höheren Phenolen gibt Steinkohlenteerpech positive Diazoreaktion (s. S. 330). Die Steinkohlenteerpeche haben durchweg hohe spez. Gew., da ja die Teere selbst schon $d > 1$ besitzen. Am schwersten sind die Pecher aus Horizontalretortenteeren ($d_{25}^{20} = 1,25—1,40$), die spez. Gew. der übrigen Pecher liegen meist zwischen 1,20 und 1,35 bei 25° (Vertikalofenteerpech 1,15—1,30; Urteerpech 1,10—1,26).

¹ Donath u. Margosches: l. c.; Margosches: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 12, 5 (1905); s. besonders H. Abraham: Asphalts usw., 3. Aufl., S. 227.

² E. Wenzel: Chem. Ind. 42, 304 (1919).

* Benson u. Davis: Journ. Ind. engin. Chem. 9, 141 (1917).

³ Über die Teere selbst s. S. 597. ⁴ Nach Abraham: l. c., S. 294.

An Alkohol gibt Steinkohlenteerpech wie Holzteepech beträchtliche Mengen löslicher Teile von $d > 1$ ab; die Destillate des Steinkohlenteerpechs sind in Alkohol oder Anilin leicht löslich und werden beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt. Die über 200° siedenden Anteile haben $d > 1$, während die Destillate von Erdölaspalt, Braunkohlenteer- und Fettpechen sämtlich $d < 1$ haben, in Alkohol mehr oder weniger schwer löslich und (besonders die Erdölaspaltdestillate) nur zum kleinsten Teil durch konz. H_2SO_4 sulfonierbar sind.

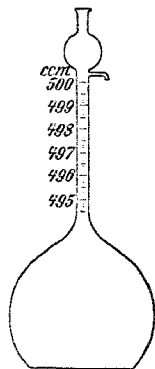


Abb. 172.
Meßkolben nach
Hölde zur
Abschätzung der
Sulfonierung von Ölen.

Sulfonierbarkeit der Destillate der Pechen. Man erwärmt einige Gramme Destillat 1 hläng mit der 5fachen Menge konz. H_2SO_4 im siedenden Wasserbade, gießt das Gemisch in etwa 500 ccm Wasser und bringt die gesamte Flüssigkeit in einen 500 ccm fassenden Kolben mit graduiertem Hals (Abb. 172). Durch Erwärmen des Kolbens in warmem Wasser werden die öligen, unsulfonierten Anteile im Kolbenhals abgeschieden; nach dem Erkalten liest man ihr Volumen ab und zieht sie unter Nachfüllen von Wasser durch ein seitlich angebrachtes Rohr zur Untersuchung ab.

Auch Steinkohlenteerpech selbst wird beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 auf 100° praktisch quantitativ in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt, ebenso Holzteepech (s. o.), während Natur- und Erdölaspalte sowie Braunkohlenteerpeche wenig oder gar nicht sulfoniert werden. Zur quantitativen Bestimmung des Gehaltes an Naturaspaltbitumen in Mischungen mit Steinkohlenteerpech dient das S. 454 angegebene Sulfonierungsverfahren von Marcussen.

Qualitativ kann man Natur- oder Erdölaspalt in Steinkohlenteerpech nach folgendem ähnlichen Verfahren nachweisen¹:

In einem Hartglase werden 10 g Asphalt oder Pech mit 4 ccm konz. H_2SO_4 im Ölbad unter ständigem Umrühren auf 180° erhitzt, bis der SO_2 -Geruch verschwunden ist. Nach dem Erkalten wird die Masse unter Zusatz von 40 g Entfärbungskohle (oder Bleicherde) gepulvert und mit Petroläther (30/50) erschöpfend extrahiert. Der Rückstand des Petrolätherauszuges (von H_2SO_4 nicht angegriffene helle Öle) beträgt bei

Steinkohlenteerpechen	von 0,10— 0,21%
Naturaspalten	„ 0,60—11%
	meistens 3— 5%
Erdölaspalten	von 5,70—36%
	meistens 15 —30%

Überschreitet der Gehalt an unsulfonierten Stoffen erheblich 0,2%, so ist demnach neben Steinkohlenteerpech Gegenwart eines fremden Bitumens anzunehmen.

In Mischung mit anderen Pechen ist Steinkohlenteer bzw. -pech durch die Anthrachinonprobe (s. S. 568) nachzuweisen, die bei allen Steinkohlenteeren und -pechen mit Ausnahme des Urteeres und des Hochofenteeres positiv ausfällt.

Man verwendet für den Versuch 1 g des über 300° siedenden öligen Destillats, evtl. die schon erstarrten, durch Behandeln mit wenig absolutem Alkohol leicht von den flüssigen zu trennenden Anteile desselben, und verfährt weiter nach S. 568.

Bei geringem Gehalt an Steinkohlenteerpech nimmt man entsprechend mehr Ausgangsmaterial und Oxydationsmittel.

Nach W. Teuscher² läßt sich Steinkohlenteerpech in Erdölpech durch die charakteristische Fluoreszenz sehr verdünnter Lösungen (Benzol, Benzin usw.) im ultravioletten Licht nachweisen.

¹ F. Schwarz: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 20, 28 (1913).

² W. Teuscher: Chem.-Ztg. 54, 987 (1930).

γ) Braunkohlenteerpech. Im Gegensatz zu Steinkohlenteerpech arm an bzw. frei von benzolunlöslichen kohligen Stoffen, gibt es wie dieses infolge Gehalts an Phenolhomologen die Diazobenzolreaktion¹.

Man kocht 2 g Substanz 5 min lang mit 20 ccm wässriger 1,0-n NaOH aus, filtriert den Laugenauszug, hellt das Filtrat nötigenfalls durch Schütteln mit gepulvertem NaCl und nochmalige Filtration auf und prüft die gut abgekühlte Lösung gemäß S. 330 durch Zusatz einiger Tropfen Diazolösung auf Anwesenheit von Phenolen. Rotfärbung der Lösung bzw. ein roter Niederschlag deuten im allgemeinen auf Gegenwart von Teerpech² (aus Steinkohlen, Braunkohlen usw.), kann aber evtl. auch von Braunkohlenteerölen (Paraffinölen) herrühren, die gelegentlich dem Naturasphalt zur Erhöhung seiner Geschmeidigkeit zugesetzt werden. Auch Kolophonium, das für manche Zwecke (Asphaltklebmassen, Kabelvergußmassen) in Mischung mit Natur- oder Erdöl-asphalt verwendet wird, gibt positive Diazoreaktion³.

Um zwischen Teeröl und Teerpech zu unterscheiden, kann man aus dem Untersuchungsmaterial zuerst die petrolätherunlöslichen Asphaltene nach S. 428 abscheiden und diese durch $\frac{1}{4}$ std. Auskochen mit 0,5-n alkoholischer KOH, Filtration der alkoholischen Lösung, Abdampfen des Alkohols, Aufnehmen des alkalischen Rückstandes mit Wasser und Versetzen mit Diazolösung auf Gegenwart von Phenolen prüfen; positive Reaktion spricht in diesem Falle für Gegenwart von Pech.

Bei Anwesenheit von Kolophonium erhielten jedoch Nellensteyn und Sauerbier (l. c.) auch nach diesem Verfahren keine zuverlässigen Resultate. Sie empfehlen daher folgende Farbenreaktion der Phenole mit Mercuro-nitrat (Millons Reagens)⁴:

Herstellung des Reagens. 1 ccm Hg wird in einem 100-ccm-Erlenmeyerkolben in 10 ccm kalter konz. HNO_3 (1,4) gelöst (Abzug!). Die Lösung wird mit 17,5 ccm H_2O verdünnt und etwa hierbei ausgeschiedenes basisches Salz mit einigen Tropfen HNO_3 wieder gelöst. Hierauf wird 10%ige NaOH unter Umrühren tropfenweise zugesetzt, bis kein bleibender Niederschlag mehr entsteht. Zu der Mischung gibt man 2,5 ccm verdünnte HNO_3 (1 Vol. HNO_3 , d 1,4, auf 5 Vol. verdünnt) und mischt gut durch. Das Reagens ist höchstens 1 Tag haltbar.

Ausführung der Probe. 10 g Substanz werden mit etwa 25 ccm wässriger n-NaOH 20 min gekocht. Den filtrierten alkalischen Auszug versetzt man mit Salpetersäure bis zur schwach alkalischen Reaktion und engt ihn auf 5–10 ccm ein. Zu 5 ccm dieses Auszuges gibt man 5 ccm Millons Reagens und erhitzt die Mischung $\frac{1}{2}$ h im siedenden Wasserbade. Färbung⁵ zeigt Teer bzw. Teerpech (2% u. m.) an, während Kolophonium und Asphalt (auch geblasener Asphalt) nicht reagieren. In Zweifelsfällen ist ein Blindversuch zu empfehlen.

Im Asphaltmastix, der durch Erhitzen von bituminösen Kalkstein mit Naturasphalt oder dessen Surrogaten hergestellt wird, können bei Verwendung von Teerpechen die in diesen enthaltenen Phenole durch den Kalk zu schwerlöslichen Calciumphenolaten gebunden werden, so daß die Graefesche Reaktion in dem Benzol- oder Chloroformauszuge des Mastix trotz Gegenwart von Teerpech ausbleiben kann.

Zur Zersetzung der Phenolate behandelt man den Mastix mit Salzsäure bei Gegenwart eines organischen Lösungsmittels (z. B. Äther); schüttelt man dann

¹ Graefe: Chem.-Ztg. **30**, 298 (1906).

² Marcussen u. Eickmann: ebenda **32**, 965 (1908). Naturasphalt, Erdöl-asphalt und Fettpech geben nur Gelb- oder Orangefärbung.

³ E. Kindscher u. Ph. Lederer: ebenda **52**, 1014 (1928); Nellensteyn u. Sauerbier: Ztschr. angew. Chem. **42**, 722 (1929).

⁴ Vgl. Vaubel: ebenda **13**, 1125 (1900); R. M. Chapin: Journ. Ind. engin. Chem. **12**, 771 (1920); sowie Berl-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 4, S. 320. 1933.

⁵ Nach Chapin, l. c., gibt Carbonsäure eine intensive Rotfärbung, alle übrigen ein- oder mehrwertigen Phenole ergeben gelbe oder grünliche Färbungen.

den abgetrennten Ätherauszug mit Lauge aus, so gibt der Laugenauszug nun die Diazoreaktion bei Gegenwart von Teerpech mit aller Schärfe.

Acetonlöslichkeit. 2—5 g der auf Teerpech zu prüfenden Substanz werden, nötigenfalls nach Verreiben mit etwas geglühtem Seesand, mit Aceton extrahiert. Der Extrakt ist nach Loebell bei Braunkohlen- oder Steinkohlenteerpech rotbraun bis tiefbraun, bei Erdöl- und Naturasphalt farblos oder citronengelb.

Der von Aceton durch Abdampfen befreite und mit wässriger 0,5-n Lauge behandelte Extrakt gibt mit Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Braunkohlenteer- oder Steinkohlenteerpech deutlich rote Färbung oder Niederschläge, bei Naturasphalt fast farblose Lösung.

c) Unterscheidung von Naturasphalt und Erdölasphalt.

Unter den nachstehend angegebenen Prüfungen geben nach Abraham¹ nur die Bestimmung des Gehalts an gesättigten (gegen H_2SO_4 beständigen) Kohlenwasserstoffen und an freien Asphaltensäuren sowie die Bestimmung der Säurezahl und Verseifungszahl brauchbare Anhaltspunkte für die Unterscheidung zwischen Natur- und Erdölasphalten. Geblasene Asphalte sind mit den bisherigen Methoden von Gemischen aus Asphaltiten mit öligen oder weichen asphaltartigen Destillationsrückständen überhaupt nicht zu unterscheiden.

Säurezahl²: 10 g Bitumen werden in 25 ccm schwefelfreiem Benzol am Rückflußkühler gelöst und mit 100 ccm neutralisiertem 96%igem Alkohol zur Ausfällung der Asphaltstoffe versetzt. Die Benzol-Alkohollösung wird am nächsten Tag abgossen und der Rückstand mit 50 ccm Alkohol nachgewaschen; die vereinigten Lösungen werden bei Gegenwart von Alkaliblauf mit 0,1-n alkoholischer KOH auf rot titriert.

Naturasphalte haben Säurezahlen 2,8—15,4, Asphaltite meistens nur 0,1—0,5 (nur Manjak von Barbados 2,4), Erdölrückstände 0,1—0,4.

Gehalt an freien Asphaltogensäuren und an inneren Anhydriden dieser Säuren:

Freie Säuren: Man verdünnt die titrierte alkoholische Lösung der Säurezahlbestimmung mit dem gleichen Volumen Wasser und schüttelt die unverseifbaren bzw. unverseiften Bestandteile mit Benzol aus. Hierauf dampft man die Seifenlösung ein, löst den Rückstand in Wasser, säuert mit HCl an und schüttelt die abgeschiedenen Asphaltensäuren mit Benzol aus. Die nach Abdampfen des Benzols hinterbleibenden schwarzbraunen Asphaltogensäuren werden gewogen.

Ihre Menge beträgt bei Naturasphalten > 2,5 % (z. B. rohes Trinidad-bitumen 6,4 %, Bermudezbitumen 3,5 %) ³, bei Erdölasphalten < 2,5 % (bei deutschem, russischem und Kansas-Erdölasphalt 0, bei mexikanischem 0,61 %, bei geblasenem Asphalt 1,87 %) ⁴. Sie sind in Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, in Petroläther nahezu unlöslich, enthalten Schwefel und geben mit $HgBr_2$ in Äther unlösliche Verbindungen; beim Erhitzen auf 120—200° gehen sie in Anhydride, bei höheren Temperaturen in asphalten-ähnliche unverseifbare Stoffe über. Sie werden auch als Polynaphthensäuren bezeichnet, bilden aber im Gegensatz zu normalen Naphthensäuren (S. 438) benzinunlösliche Cu-Salze. Mit Vanillin-Salzsäure ⁵ geben sie ähnliche Farbenreaktionen wie aliphatische Ketone.

¹ Abraham: Asphalts usw., 3. Aufl., S. 346.

² Marcusson: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 18, 47 (1911).

³ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. 29, 346, 349 (1916).

⁴ Abraham: l. c., S. 346 u. 756.

⁵ Rosenthaler: Ztschr. analyt. Chem. 44, 292 (1905).

Anhydride: Man vereinigt die abgetrennten unverseiften Bestandteile mit den vor der Säurezahlbestimmung durch Alkohol ausgefallenen pechartigen Stoffen (s. o.) und verseift durch Kochen mit 1,0-n alkoholischer KOH die darin enthaltenen „Anhydride“¹ der Asphaltogensäuren; die hierbei erhaltene Seifenlösung wird zur Abscheidung der Säuren genau wie oben behandelt.

Der Gehalt an Anhydriden betrug nach Marcusson bei Trinidad- bzw. Bermudezbitumen 3,9 bzw. 2,0%; bei Erdöl-asphalten schwankte er nach Abraham zwischen Spuren und 4%, ist also zur Unterscheidung zwischen Erdöl- und Naturasphalt nicht geeignet.

Verseifungszahl: Die Verseifungszahl (vgl. S. 113) beträgt nach Marcusson² bei Erdöl-asphalten 8–14, bei Naturasphalten 29–37, sie kann somit bei Abwesenheit von Fettpech oder geblasenem Erdöl-asphalt (S. 422) zur Unterscheidung von Natur- und Erdöl-asphalt dienen.

Aschen- und Schwefelgehalt: Naturasphalte haben in der Regel 1,7 bis 12% S* und merklichen Aschengehalt. Erdölrückstände sind meistens, falls nicht mineralische Stoffe künstlich zugesetzt sind, fast aschefrei, oft auch schwefelfrei oder enthalten höchstens 1,4% Schwefel. Nur Rückstände aus stark schwefelhaltigen Erdölen, z. B. aus Kalifornien, Trinidad oder Mexiko, zeigen entsprechend höheren S-Gehalt, mexikanischer Erdöl-asphalt z. B. 2–6%³.

Auch deshalb ist ein hoher S-Gehalt kein sicherer Beweis für die Gegenwart von Naturasphalt, weil Erdöl-asphalte (auch Steinkohlenteerpeche usw.) gelegentlich künstlich geschwefelt werden, wodurch man Produkte erhält, die den geblasenen Asphalten ähnlich sind, aber geringere Duktilität besitzen. Oft ist allerdings künstliche Schwefelung an der H₂S-Entwicklung bei der Behandlung des Pechs mit Wasserdampf nachweisbar.

Entwicklung von H₂S bei der trockenen Erhitzung des Asphalts⁴:

Bei 5 min langem Erhitzen von 1 g Asphalt auf 200–205° im Reagensglas, in welchem sich in 1 cm Entfernung über dem Material das untere Ende eines angefeuchteten Streifens Bleipapier befindet, geben Naturasphalte mit Ausnahme der Asphaltite deutliche Schwärzung des Bleipapiers, bei Erdöl-asphalten und Asphaltiten bleibt die Reaktion aus; Braunkohlenteerpech gibt wieder positive Reaktion, ist aber durch seine charakteristischen Eigenschaften von Naturasphalten zu unterscheiden.

Das verschiedene Verhalten erklärt sich nach Graefe dadurch, daß die Destillationsrückstände, im Gegensatz zu den Naturasphalten, bei der Verarbeitung bereits so hohen Temperaturen ausgesetzt waren, daß locker gebundener S in der Regel bereits abgespalten ist. Bei 250° und darüber setzt auch bei schwefelhaltigen Erdöl-asphalten allmählich H₂S-Entwicklung ein.

Menge, Konsistenz und Paraffingehalt der gesättigten, gegen konz. H₂SO₄ beständigen Kohlenwasserstoffe⁵:

¹ Von Marcusson als Anhydride bezeichnet. Es ist aber durchaus nicht sicher, daß es sich um wirkliche Säure-anhydride handelt, da die betreffenden Verbindungen noch nicht isoliert wurden. Nach den Reaktionen könnten ebenso gut innere Ester von Oxy- bzw. Thiosäuren (Lactone) vorliegen.

² Marcusson: *Natürliche und künstliche Asphalte*, 1921, S. 99 u. 255.

* Gilsonit enthält nur 0,3–0,5% S (vgl. S. 443).

³ Lohmann: *Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind.* 18, 107 (1911). In seinen sonstigen Eigenschaften verhält sich der mexikanische Erdölrückstand wie alle anderen Erdöl-asphalte. So zeigte z. B. ein mexikanischer Asphalt mit 5,5% S nur 0,2% Asche und 32,2% bei 20° dickölige Anteile (nach Marcusson-Eickmann) mit 2,2% Paraffin.

⁴ Graefe: *Ztschr. angew. Chem.* 29, 21 (1916).

⁵ Marcusson u. Eickmann: *Chem.-Ztg.* 32, 965 (1908).

10 g Bitumen werden in 15 ccm Benzol am Rückflußkühler gelöst; die Lösung wird unter Umschütteln in 200 ccm bis 80° siedendes Benzin eingegossen und mit 20 ccm Benzin nachgespült. Nach einigem Stehen werden die ausgefallenen Asphalene abgesaugt und mit Benzin nachgewaschen; das Filtrat wird zur völligen Befreiung von Asphaltstoffen dreimal mit je 15 ccm konz. H_2SO_4 im Scheidetrichter geschüttelt. Die mit alkoholischer (50% Alkohol) 1,0-n Lauge und einige Male mit Wasser gewaschene Benzinlösung wird eingedampft und der Rückstand je 5 min lang auf dem Wasserbad vorsichtig bis zur annähernden Gewichtskonstanz erwärmt.

Zur Prüfung der Konsistenz wird das Öl dann im 15 mm weiten Reagensglas 10 min lang im Wasserbad erwärmt und hierauf 1 h ohne Bewegung bei 20° belassen. Ferner bestimmt man den Paraffingehalt dieses Öles durch Destillation und Fällung des Destillats nach S. 419.

Naturasphalt liefert bei dieser Prüfung 1,4–31 %¹ gelbbrauner bis brauner, bei 20° fließender, öligere Anteile mit einem Paraffingehalt von höchstens 1% (beim Abkühlen der Alkohol-Ätherlösung auf –20° fallen harzige, durchsichtige Stoffe aus), Erdölaspahle 26–58 % öligere Anteile, grün bis grünschwarz, bei 20° nicht fließend, dünn- bis dicksalbig, mit festen vasilartigen Ausscheidungen; Paraffingehalt über 2%.

Absolut eindeutig ist indessen auch dieses Prüfverfahren nicht; denn rein asphaltische, paraffinfreie Erdöle, z. B. von Trinidad und Venezuela, geben auch paraffinfreie Rückstände, verhalten sich also in dieser Beziehung wie Naturaspahle. Umgekehrt kann harter Naturasphalt, der mit stark paraffinhaltigen flüssigen Erdölrückständen weicher gemacht wurde, sich bei der Probe nach Marcusson-Eickmann wie Erdölaspahle verhalten².

Asphaltite (S. 442), die nahezu frei von Mineralstoffen sind, haben mit Ausnahme von Manjak (17 % öligere Stoffe) < 7 % öligere, nahezu paraffinfreie Anteile, verhalten sich also wie normale Naturaspahle.

Säurezahl der Destillate: Ist durch die beschriebene Bestimmung der öligen Anteile die Gegenwart von Erdölpech in einem Asphalterzeugnis festgestellt, so prüft man — bei Abwesenheit von Fettpechen, die zuvor nach S. 421 festzustellen ist — auf gleichzeitige Anwesenheit von Naturasphalt wie folgt³:

30 g der Probe (bzw. bei aschehaltigem Material so viel, wie 30 g Bitumen entspricht) werden aus kleiner Retorte destilliert und 2 Fraktionen von je 4–5 ccm aufgefangen. Die Destillate werden gewogen, in Benzol gelöst, einmal zur Entfernung von H_2S mit destilliertem Wasser gewaschen und nach Zusatz von neutralem Alkohol mit 0,1-n alkoholischer KOH bei Gegenwart von Alkaliblau titriert. Das erste Destillat zeigt bei Gegenwart von Naturasphalt SZ. > 1, bei Erdölpech < 1, das zweite Destillat von Erdölaspahle ist säurefrei, bei Naturasphalt noch merklich säurehaltig.

d) Prüfung auf Kolophonium.

Kolophonium, das in Mischung mit Asphalten in manchen Klebmassen (zur Herstellung von Isolierplatten für Bauzwecke) sowie in Kabelvergußmassen Verwendung findet, wird in diesen Massen wie folgt bestimmt⁴:

5–10 g der Probe (bei Gegenwart von über 4% Harz genügen 2,5–5 g Ausgangsmaterial) werden am Rückflußkühler mit 100 ccm Äther ausgekocht, die ungelösten Bestandteile abfiltriert und 3mal mit Äther nachgewaschen. Das Filtrat wird nun so oft (6mal genügt in der Regel) mit je 20 ccm wässriger Sodaauslösung durchgeschüttelt, bis die wässrige Schicht farblos erscheint. Die erhaltene

¹ Auf aschefreies Bitumen bezogen. ² Graefe: l. c.

³ Marcusson: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 18, 47 (1911).

⁴ Holde u. Meister: Chem.-Ztg. 35, 793 (1911).

Harzseifenlösung wird 2mal mit je 30 ccm Äther, die vereinigten ätherischen Auszüge werden 1mal mit 30 ccm Sodalösung geschüttelt. Die alkalischen Auszüge zerlegt man mit überschüssiger verdünnter H_2SO_4 bei Gegenwart von Äther im Scheidetrichter. Nach erschöpfendem Ausäthern wird der ätherische Auszug unter Zusatz von konz. Glaubersalzlösung mineral säurefrei gewaschen, dann nach dem Filtrieren auf 100 ccm eingedampft und mit 0,5 g trockener Knochenskohle etwa 10 min auf dem Wasserbad zur Aufhellung der rotbraunen Lösung gekocht. Nach Abfiltrieren und Auswaschen der Kohle mit Äther verdampft man das Lösungsmittel, trocknet den Rückstand 5 min bei 105° und wägt nach dem Erkalten. Das gefundene Gewicht (Abietinsäure) erhöht man um 8% in Rücksicht auf die in der Sodalösung nicht löslichen unverseifbaren Stoffe des Kolophoniums (Abweichungen der Befunde vom theoretischen Harzgehalt bei künstlichen Mischungen mit $1\frac{1}{2}$ –14% Kolophonium, aus denen die Abietinsäure mit 0,1-n Lauge ausgeschüttelt wurde, maximal 0,7%).

T. Neben- und Abfallprodukte der Erdölverarbeitung.

I. Zähe Destillationsabfälle (Picenfraktion).

Beim Cracken paraffinhaltiger Erdöle bis auf Koks finden sich in den Helmen und Abzugsröhren der Destillierblasen zähe orangerote bis braunrote Massen, auch „rote Harze“ genannt, welche u. a. Picen $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$, Schmelzpunkt 364° (korrigiert), Kp. 520^{0*} , und Cracken $\text{C}_{24}\text{H}_{18}$, Schmelzpunkt 300° , Kp. 500^{0**} , enthalten und in der Regel mangels sonstiger Verwendung unter den Destillierkesseln verheizt oder zu geringeren Sorten konsistenter Schmieren benutzt werden. Wegen ihrer Eigenschaft, sich in Mineralölen mit grüner Fluorescenz zu lösen, verwendet man diese Kohlenwasserstoffe auch zur künstlichen Erzeugung grüner Fluorescenz¹.

Picen wird z. B. aus den letzten sog. Picenfraktionen von Erdöl oder Braunkohlenteer durch Abkühlen auf 0° , Abpressen, Auskochen mit Petroläther, Umkrystallisieren aus kochenden Cymol und Sublimieren rein erhalten.

Beide Arten von Kohlenwasserstoffen gehören der aromatischen Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-30}$ an, und zwar ist Picen ein Phenanthrenabkömmling, während die Konstitutionsformel des durch Umlösen von Crackpech mit Benzol in grün fluoreszierenden Blättchen zu erhaltenden Crackens noch ungewiß ist.

II. Koks.

Wenn die Erdöldestillation so weit getrieben wird, daß selbst bei stärkster Erhitzung mit freiem Feuer keine Destillate mehr übergehen — häufig wird nur bis auf Goudron oder Pech abgetrieben —, so hinterbleibt ein wegen seines geringen Aschengehaltes als Elektrodenmaterial für Bogenlicht oder elektrochemische Zwecke, sowie als besonders heizkräftig sehr geschätzter Koks.

* Graebe u. Walter: Ber. **14**, 175 (1881); G. Kraemer: Verh. Ver. Beförd. Gewerbefl. **64**, 296 (1886); Bamberger u. Chattaway: Ber. **26**, 1751 (1893); Liebig's Ann. **284**, 61 (1895).

** J. Klaudy u. J. Fink: Chem.-Ztg. **24**, 60 (1900); Monatsh. Chem. **21**, 118 (1900).

¹ Motoren betr. u. Maschinenschmier. **3**, Nr. 6, 14 (1930); Beilage zu Petroleum **26**, Heft 24 (1930).

1. Prüfung auf Leitfähigkeit. Man schaltet den Koks sowie eine Glühlampe oder elektrische Klingel in den Stromkreis eines Akkumulators oder mehrerer Elemente. Glühen der Lampe bzw. Anschlagen der Klingel zeigt die Leitfähigkeit an.

2. Heizwert. Die Prüfung geschieht wie bei Kohle in der Bombe (s. S. 80 f.). Da der Koks mangels eines Bindemittels nicht briktetiert werden kann, hüllt man ihn zwecks Vornahme der Verbrennung in Papier ein, dessen Heizwert vorher bestimmt ist, oder man mischt ihn mit einem Körper von bekannter Verbrennungswärme, z. B. Rohrzucker.

3. Aschenbestimmung erfolgt am besten im elektrischen Tiegelofen von Heraeus unter langsamem Zuleiten von O_2 in das Ofeninnere.

4. Alkalien, welche durch zufällige Beimengungen von Raffinationsreagentien in den Koks gelangen und ihn für elektrochemische Zwecke, z. B. die Aluminiumgewinnung, minderwertig machen können, werden in einem aliquoten Teil des wässrigen Auszuges durch Titration mit 0,1-n HCl bestimmt. In einem anderen Teil wird der Chlor- und Natriumsulfatgehalt, evtl. auch der Verdampfungsrückstand, der z. B. von Salzen aus den Begleitwässern des Rohöls herrühren kann, ermittelt.

5. Flüchtige Bestandteile. Die Menge der flüchtigen Bestandteile gibt an, ob der Koks stark oder schwach geglüht war, und wird durch Glühen von 1 g Substanz im Platintiegel bei aufgelegtem Deckel und Bestimmung des Gewichtsverlustes ermittelt (s. Verkokungsrückstand nach Muck, S. 256).

6. Schwefelbestimmung erfolgt zweckmäßig in der Calorimeterbombe oder nach einem anderen der S. 100 f. beschriebenen Verfahren.

III. Permanente Gase und Dämpfe.

Die bei allen Erdöldestillationen auftretenden, nicht kondensierbaren Dämpfe und permanenten Gase werden zur Feuerung der Destillationsblasen oder nach vorheriger Skrubberreinigung in Gasmotoren als Treibgas benutzt; zum Teil dienen sie neuerdings auch als Ausgangsmaterial für wichtige chemische Umsetzungen (s. S. 145).

Die gasförmigen Destillationsverluste schwanken je nach der Zusammensetzung des Rohöls und dem Destillierverfahren (schonend oder destruktiv); sie betragen beim Arbeiten auf Asphalt in der Regel 5 %, beim Arbeiten auf Koks 10 %.

Die Gase werden nach bekannten gasanalytischen Verfahren¹ untersucht.

1. Schwefelwasserstoff. Man läßt 100 ccm des frisch entnommenen Gases in eine umgekehrt stehende Retorte eintreten, die mit 100 ccm 0,01-n Jodlösung (10 g KJ und 1,269 g reines J im Liter) gefüllt ist. Nach dem Durchleiten des Gases wird die nicht verbrauchte Jodlösung mit 0,01-n Thiosulfat titriert. 1 ccm verbrauchter Jodlösung entspricht 0,1 ccm trockenem H_2S bei 0° und 760 mm Druck.

Die gesuchten ccm H_2S = x berechnen sich aus Temperatur (t) und Barometerstand (b) des Versuchsraumes, sowie aus den durch Titration ermittelten ccm H_2S (a) und der Spannung des Wasserdampfes (s) bei t° nach der Formel

$$x = \frac{a(273 + t) \cdot 760}{273 \cdot (b - s)}$$

2. Dampfförmige Kohlenwasserstoffe (Kp. $> +20^\circ$). Diese werden erst nach Absorption der CO_2 und des H_2S durch Natronlauge ermittelt, indem man sie

¹ Ausführliche Angaben s. Engler-Höfer-Tausz: Das Erdöl, 2. Aufl., Bd. 4, S. 385—453, sowie E. Graefe: Laboratoriumsbuch, S. 43, 55, 58; Heizwertbestimmung von Gasen im Junkersschen Calorimeter: K. Bunte u. E. Czakó: Journ. Gasbel. 62, 589 (1919). Einzelbestandteile werden nach Hempel: Gasanalytische Methoden, S. 246, ermittelt; s. auch Graefe: l. c., S. 46f.

mit einem geeigneten Waschöl ausschüttelt oder mittels aktiver Kohle adsorbiert oder in einem gut wirkenden, auf — 78 bis — 110° gekühlten Waschgefäß kondensiert.

3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden durch Absorption mit rauchender H_2SO_4 (25% SO_3) bestimmt.

4. Freier Sauerstoff wird in alkalischer Pyrogallollösung (40 g Pyrogallol + 90 ccm Wasser + 70 g Kalilauge, $d = 1,55$) absorbiert.

5. Freier Wasserstoff wird durch Überleiten des Gases über Palladiummoor bestimmt.

6. Methan und dessen Homologe werden auf Äthan berechnet und aus den Werten a (brennbare Gasmenge in dem nach Absorption des Wasserstoffes durch Palladium bleibenden Gasrest) und b (Volumen der von 1 Vol. des brennbaren Gases gebildeten Kohlensäure) ermittelt.

Die Untersuchung solcher, bei der Schmieröldestillation oberhalb 300° erhaltener Gase im Laboratorium der Gebr. Nobel, Baku, ergab bei 3 Gasen folgende, auf luftfreien Zustand berechnete Grenzwerte¹ in Vol.-%:

CO_2^*	CO^*	Ungesättigte Kohlen- wasserstoffe	Durch Brom nicht absorbier- bare brennbare Gase
5,0—8,1	0—1,1	15,7—20,9	73,2—76,5

IV. Raffinationsabfälle².

1. Säureharze.

Beim Raffinieren der hochsiedenden Erdölfraktionen mit konz. oder rauchender H_2SO_4 scheiden sich braunschwarze bis schwarze Säureharze aus, die in der Technik auch als Säuregoudron, manchmal auch fälschlich als Goudron oder Asphalt bezeichnet werden. Die bei der Herstellung weißer Vaselineöle mittels rauchender H_2SO_4 erhaltenen Harze, die sich als Sulfosäuren in Wasser mit dunkler Farbe lösen, dienen z. B. zur Herstellung wasserlöslicher Öle, sowie zur Fettspaltung („Kontaktspalter“ von Petroff, s. S. 830). Die bei der Raffination gewöhnlicher Schmieröle mit konz. H_2SO_4 in Mengen bis zu 30 % erhaltenen Säureharze sind in Wasser wenig löslich; sie werden nach dem Auskochen der freien Säure mit Wasser oder Abstumpfen mit Kalk entweder in dünneren Abfallölen aufgelöst oder unter den Destillationskesseln verheizt oder durch Destillation über freier Flamme wiederum auf Öl oder als Surrogat für Pech und Asphalt bzw. zu Walzenbrikettschmierern (s. S. 380 u. 390) verarbeitet.

Die Prüfung der Säureharze erstreckt sich auf spez. Gew., wasserlösliche Anteile, Gehalt an neutralen Pechstoffen, Asche usw.

¹ L. Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Aufl., S. 213. Berlin: Julius Springer 1924.

* Das Vorkommen von CO und CO_2 läßt sich durch die Zersetzung von Naphthen-säuren erklären, wie Scheller und Stauß: Petroleum 8, 849 (1912/13), durch Analyse der permanenten Gase der Destillation von rohem und mit Lauge gewaschenem Erdöl zeigten. In den Gasen der ersten Destillation fanden sich 1% CO_2 und 2,8% CO , in den Gasen des gewaschenen Erdöls keine Spur CO_2 oder CO . Der Gehalt der Gase an CO kann so hoch werden — Scheller und Stauß fanden bis 16,5% CO —, daß gefährliche Vergiftungen beim Betreten der vorher nicht ventilierten Destillationskessel vorkommen können; s. Gurwitsch: l. c., S. 214.

² Näheres über Eigenschaften und Verwertung der Raffinationsabfälle s. Gurwitsch: Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung, 2. Aufl., S. 317f.

Die Trennung der Sulfosäuren von freier Schwefelsäure beruht auf der Löslichkeit der Bariumsalze der Sulfosäuren in Salzsäure¹. Der zu prüfende wässrige Auszug (200—500 ccm) wird in der einen Hälfte mit 0,1-n oder 0,5-n Lauge unter Zusatz von Phenolphthalein titriert (Gesamtsäure). In der anderen Hälfte wird mit Bariumchlorid und Salzsäure die freie Schwefelsäure gefällt und als BaSO_4 gewogen. Der Gehalt an Sulfosäuren wird in Äquivalenten KOH oder SO_3 ausgedrückt.

Unterscheidung von Destillations- und Raffinationsgoudron. Von den durch Destillation der Mineralöle erhaltenen goudron- bis pechartigen Rückständen unterscheiden sich die durch Abstumpfen mit Kalk von überschüssiger H_2SO_4 befreiten Säureharze durch Gehalt an CaSO_4 und sulfosauren bzw. alkylschwefelsauren Kalksalzen.

Der sulfosaure Kalk wird durch Behandeln der Säureharze mit absolutem Alkohol und wenig HCl ($d = 1,19$) in der Hitze in CaCl_2 und freie Sulfosäuren gespalten². Diese bleiben in der alkoholischen Lösung und können nach Abfiltrieren der in der Kälte sich ausscheidenden öligen oder harzigen Neutralstoffe und Neutralisieren der Lösung mit Natronlauge nach Spitz und Hönig (s. S. 114) von den durch Alkohol mit aufgenommenen unverseifbaren Stoffen getrennt werden. Wegen der Wasserlöslichkeit der Sulfosäuren wird die überschüssige Mineralsäure, welche zur Abscheidung der Sulfosäuren aus der Seifenlösung benutzt wird, mit konz. Glaubersalz- oder Kochsalzlösung ausgewaschen.

Erdölpeche (Destillationsgoudron) lösen sich, im Gegensatz zu den organischen Kalksalzen und in Benzol zum Teil unlöslichen Säureharzen, bis auf Spuren in Benzol, sind säurefrei und enthalten nur minimale Aschenmengen (NaCl , MgCl_2 , Na_2SO_4).

2. Neutrale pechartige Stoffe.

Stoffe, welche unmittelbar als Pech oder Asphalt für Lacke, Dichtungen usw. zu benutzen sind³, werden vornehmlich auf Erweichungspunkt nach S. 408, Aschengehalt, fremde Zusätze usw. nach S. 420 f. geprüft.

3. Abfallsäuren (Acid sludge)

sind die nach dem Raffinationsprozeß durch Aufkochen mit Wasserdampf von den Säureharzen getrennten schwarzen Säuren, die außer unveränderter Schwefelsäure noch Sulfosäuren, Schwefeldioxyd, etwa mitgerissenes Neutralöl, sowie Basen aus stickstoffhaltigen Rohölen (an Schwefelsäure gebunden) enthalten.

v. Pilat, Sereda und Szankowski⁴ unterscheiden unter den bei der Raffination gebildeten Sulfosäuren die in Wasser bzw. konz. Schwefelsäure löslichen, in Mineralölen und Äther unlöslichen α - und γ -Sulfosäuren und die in Mineralöl und in Äther leicht löslichen β -Sulfosäuren. Letztere bleiben bei der Raffination mit konz. Schwefelsäure im Öl (aus dem sie durch Laugung entfernt werden müssen), die γ -Sulfosäuren gehen vollständig, die α -Sulfosäuren größtenteils in den Säureteer. Die verschiedenen Gruppen sind durch die Löslichkeitsverhältnisse ihrer Kalksalze charakterisiert: α -sulfosaures Ca ist in Wasser und Äther unlöslich, β -sulfosaures Ca in Wasser unlöslich, in Äther löslich, γ -sulfosaures Ca dagegen in Wasser löslich, in Äther unlöslich.

¹ Nach F. Chierer und J. Primost: *Przemysl Chemiczny* **15**, 49 (1931); C. 1931, II, 362, trifft dieses Unterscheidungsmerkmal nur teilweise zu, da auch die Ba-Salze mancher organischer Säuren des Säureteers in Salzsäure unlöslich sind.

² F. Schwarz: *Chem. Revue* üb. d. Fett- u. Harzind. **19**, 211 (1912).

³ Früher u. a. nach dem D.R.P. 124980 (1900) von C. Daeschner bei der Raffination dunkler Residuen durch Fuselöl (Amylalkohol) erhalten.

⁴ St. v. Pilat, J. Sereda u. W. Szankowski: *Petroleum* **29**, Nr. 3, 1 (1933); St. v. Pilat: *Briefl. Mitt.* vom 3. 3. 1933.

Die γ -Säuren, die in den Säureteeren von der Raffination der verschiedensten Schmieröle nachgewiesen wurden, entsprachen 2 Reihen von Verbindungen von der ungefähren Zusammensetzung $C_9H_9SO_3H$ und $C_{19}H_{19}SO_3H$.

Die Abfallsäuren sind öfter noch stark mit Säureharzen beladen, so daß gelegentlich Zweifel entstehen, ob die Säure als Säureharz oder als weniger hoch zu verzollende Abfallsäure anzusprechen ist. (Säureharze aus der Braunkohlenteerverarbeitung werden allerdings noch billiger als Abfallsäure tarifiert.)

Die Abfallsäuren werden, soweit sie nicht durch Vergraben beseitigt werden, durch Konzentration und mechanische Reinigung regeneriert und so wieder zur Raffination benutzt oder durch Behandlung mit Kupfer- und Eisenabfällen auf Vitriolsalze verarbeitet. Aus den Abfallsäuren wird auch durch Erhitzen mit Kohle oder Sägespänen Schwefeldioxyd gewonnen und dieses in Natriumhyposulfit für die Kattundruckerei u. dgl.¹ übergeführt. Auch Regenerierung der gewonnenen Säure durch Zerstäubung im hochoverhitzten Muffelofen, wobei die organische Substanz verbrennt, wurde vorgeschlagen.²

Die Abfallsäure wird in erster Linie nach dem Gehalt an freier H_2SO_4 bewertet.

Untersuchungsgang. Nächst der Feststellung der äußeren Erscheinungen prüft man auf einzelne Bestandteile wie folgt:

Wasserunlösliche Pechstoffe. 5 g Abfallsäure werden mit 50 ccm Wasser versetzt, ausgeschiedene pechartige Anteile mit heißem Wasser mineralsäurefrei waschen, mit heißem Benzol extrahiert und vom Benzol durch Abdampfen befreit. Der Extrakt wird nach Trocknen bei 105° gewogen.

Freie Schwefelsäure. Die von unlöslichen Pechstoffen befreite wässrige Flüssigkeit wird mit den Waschwässern vereinigt und zu 1 l aufgefüllt; 50 ccm werden bei Gegenwart verdünnter HCl heiß mit $BaCl_2$ gefällt. (Barytsalze von Sulfosäuren fallen aus salzsaurer Lösung nicht aus, vgl. jedoch S. 432, Fußn. 1.) Das Gewicht des $BaSO_4$ -Niederschlages ergibt den Gehalt an freier H_2SO_4 , vorausgesetzt, daß Sulfate abwesend waren.

Sulfosäuren. 20 ccm der wie vorstehend hergestellten wässrigen Lösung werden mit 0,1-n NaOH bei Gegenwart von Phenolphthalein titriert. Die Differenz zwischen der so gefundenen Gesamtsäuremenge (ber. als H_2SO_4) und der zuvor bestimmten freien H_2SO_4 gibt die Menge der Sulfosäuren (ber. als H_2SO_4).

Wasser wird qualitativ durch Destillation der Probe mit Xylol nach S. 117 nachgewiesen. In quantitativer Hinsicht fallen die Werte wohl etwas zu niedrig aus, da H_2SO_4 Wasser zurückhält.

Sonstige Bestandteile. Nach Eindampfen von 100 ccm der wässrigen Lösung wird die Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand gewogen und auf Salze, Fe_2O_3 usw. geprüft.

4. Abfall-Laugen und Naphthensäuren³.

(Mitarbeitet von M. Naphtali.)

a) Herkunft und Entstehung. Die Abfall-Laugen der gesäuerten Erdölfractionen werden in der Technik — soweit sie aufgearbeitet werden — durch Calcinierung regeneriert oder aber durch Zusatz verdünnter Mineralsäuren, z. B. Abfallsäure, auf Naphthensäuren verarbeitet, die in den Laugen als Na-Salze (Naphthenseifen) vorhanden sind. Die so abgeschiedenen rohen

¹ Lidoff: Neftjanoe Djelo 1907, Nr. 4, S. 28.

² E. A. Kolbe: Petroleum 14, 837 (1918/19).

³ Eingehende Zusammenstellung der älteren Literatur s. Engler-Höfer: Das Erdöl, 1. Aufl., Bd. 1, S. 431f. (1913); I. Budowski: Die Naphthensäuren. Berlin: Julius Springer 1922; M. Naphtali: Chemie, Technologie und Analyse der Naphthensäuren. Stuttgart: Wissenschaftl. Verlagsges. 1927.

große Mengen von Kohlenwasserstoffen festhalten, ein Übelstand, der sich durch Anwendung eines Gemisches von Petroläther und Eisessig einigermaßen beheben ließ. Die größte Komplikation wird aber durch die große Anzahl von Isomeren geschaffen, die z. B. durch den Eintritt einer oder mehrerer Methylgruppen in verschiedene Stellungen am Kern und in der Seitenkette bedingt sind¹. Ferner konnte v. Braun bei der Untersuchung von norddeutschen, rumänischen, kalifornischen und Texas-Säuren feststellen, daß sie zwei Summenformeln entsprechen, die niederen bis zu C_{12} der üblichen Naphthensäureformel $C_nH_{2n-2}O_2$, die höheren, von C_{13} ab, der Formel $C_nH_{2n-4}O_2$; er bezeichnet die ersteren als monocyclisch, die anderen als bicyclisch, d. h. am aliphatischen Rest sind zwei miteinander verbundene Fünfringe gebunden. Noch wasserstoffärmere Säuren konnten bis zu C_{21} nicht aufgefunden werden. Umgekehrt zeigten die niedrigmolekularen Säuren einen noch höheren H-Gehalt, und unter den niedrigstmolekularen Säuren (C_6 und C_7) traten sogar gesättigte aliphatische Säuren $C_nH_{2n}O_2$ auf, die auch von Tanaka und Kuwata in japanischen, kalifornischen und Borneo-Erdölen und letztlich von Tschitschibabin in russischen Ölen gefunden und mittels der Cd-Salze von den cyclischen Säuren getrennt wurden². Die Cd-Salze der Fettsäuren oder cyclischen Säuren mit primär gebundener Carboxylgruppe waren sehr wenig löslich, wesentlich stärker diejenigen von Säuren mit sekundär oder tertiär gebundenem Carboxyl, am stärksten die Cd-Salze cyclischer Säuren, bei welchen die Carboxylgruppe unmittelbar an einem Fünfring saß. Mit steigendem Mol.-Gew. der Fraktionen wurde der Fettsäuregehalt immer kleiner. Durch Anwesenheit von Fettsäuren in verschiedenen Mengen lassen sich vermutlich die Unterschiede in den Dichten einander im Siedepunkt entsprechender Naphthensäurefraktionen von verschiedener Herkunft erklären (s. u.). Merkwürdigerweise haben sich nach v. Braun in Säuren aus stark paraffinhaltigen galizischen Ölen bis hinauf zu den Gliedern C_{18} und C_{19} keine bicyclischen Naphthensäuren gefunden; japanische, ostindische, russische, südamerikanische Öle müssen nach dieser Richtung noch geprüft werden³.

Die Monocarbonsäurenatur der Naphthensäuren wurde auch an der Tridekanaphthensäure⁴, der Eikosan- ($C_{19}H_{37}COOH$), sowie der Pentakosannaphthensäure ($C_{21}H_{41}COOH$)* durch Mol.-Gew.-Bestimmung in Benzol und durch Titration festgestellt. Allerdings muß die Einheitlichkeit dieser Säuren in Frage gezogen werden. v. Braun glückte es schließlich, über die den Naphthensäuren entsprechenden Amine⁵ und die Semicarbazone der Ketone zu chemisch einheitlichen Stoffen zu gelangen, die als Ketone mit cyclisch gebundenem Carbonyl aufzufassen sind. Vor allem gelang es ihm aber, aus Erdölen verschiedenen Ursprungs Ketone zu erhalten, die sich chemisch als völlig identisch erwiesen, z. B. das monocyclische Keton $C_9H_{14}O$ (s. o.) und das bicyclische Keton $C_{11}H_{18}O$. Damit wäre die Gemeinsamkeit in den Bestandteilen der Säuregemische nachgewiesen, wodurch sich die Chemie der Naphthensäuren wesentlich vereinfachen würde.

Da die Amide der Säuren gut krystallisierbare Substanzen sind, wurden sie zur Darstellung der reinen Säuren von verschiedenen Autoren benutzt; ferner können noch zur Reinsolierung der Naphthensäuren aus den natürlichen Gemischen die cyclischen Ureide dienen, die ebenfalls leicht krystallisierbar und in die weiteren Säuren zerlegbar und abbaubar sind. Alle übrigen bekannten Derivate (Ester, Chloride, Anhydride) sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, die Salze — mit Ausnahme einzelner Zn- und Cd-salze⁶ — nicht krystallisierbar. Über die Derivate der rumänischen, kalifornischen, russischen Naphthensäuren, die zugehörigen

¹ Interessant ist die Isomerie der Dekanaphthensäure mit Camphol- und Fencholsäure.

² Tschitschibabin: Compt. rend. Acad. Sciences (russ.) USSR., Serie A 1930, 382. Sur les Acides du Pétrole de Bakou, 11. Congrès de Chimie Industrielle. Paris 1931.

³ v. Braun: a. a. O.

⁴ G. v. Kozicki u. v. Pilat: Petroleum 11, 310 (1915/16).

* Pyhäälä: ebenda 9, 1373 (1913/14); Ztschr. angew. Chem. 27, 407 (1914).

⁵ Nach v. Braun werden die Amine am besten mittels N_2H nach dem D.R.P. 500 435 (1930) von K. F. Schmidt dargestellt.

⁶ Vgl. Tschitschibabin: l. c.

Amine, Ketone, Aldehyde, Alkohole, Naphthene, Semicarbazone usw. findet sich reiches Material in der großen Zusammenfassung von v. Braun (l. c.).

c) Eigenschaften der Naphthensäuren. Rohe Naphthensäuren sind ölige, in Wasser bis auf die niedrigmolekularen unlösliche, mit Wasserdampf größtenteils flüchtige Stoffe von hellgelber bis tiefdunkler Farbe und einem sehr üblen und anhaftenden Geruch, der sich bei den höhermolekularen mehr oder weniger abschwächt¹. Das spez. Gew. liegt bei 15° zwischen 0,929 und 1,09; sie siedeten bei gewöhnlichem Druck größtenteils unzersetzt zwischen 215 bis über 300° und bleiben häufig bei - 80° noch flüssig. Die höhermolekularen Säuren können durch CO₂ aus ihren Salzlösungen verdrängt werden, andererseits vermögen aber die niedrigmolekularen auch Chloride zu zersetzen.

Die spez. Gew. der Säuren fallen bei solchen aus russischen Ölen mit steigendem Mol.-Gew., ändern sich also umgekehrt wie die spez. Gew. der Neutralölfractionen. Die japanischen Naphthensäuren geben nach Tanaka und Nagai² ein ähnliches Bild. Hingegen zeigen nach Frangopol³ rumänische Naphthensäuren bis zum Siedepunkt 275° mit den Mol.-Gew. steigende spez. Gew. $d_{20} = 0,9513$ (C₇H₁₃O₂) bis $d_{20} = 0,9884$ (C₁₁H₂₀O₂), während bei galizischen Säuren abwechselnd ein Steigen und Fallen beobachtet wurde⁴. Die spez. Gew. der Naphthensäuren liegen durchschnittlich höher als bei den Olefinsäuren (z. B. Ölsäure C₁₈H₃₄O₂, $d_{20} = 0,898$, dagegen z. B. Naphthensäure C₁₀H₁₈O₂, $d_{15} = 0,979$), was zur analytischen Unterscheidung von Fett- und Naphthensäuren herangezogen werden kann.

d) Die technische Verwendung der Naphthensäuren, die in Rußland noch vorwiegend zur Seifenfabrikation dienen, ist sehr mannigfaltig. Die Metallsalze werden vielfach in der Lackfabrikation benutzt; Pb-, Mn- und Co-Naphthenate dienen als Trockenstoffe unter dem Namen Soligene zur Firnisbereitung. Metallsalze dienen auch zu insektiziden, pharmazeutischen und Desinfektionszwecken, ferner zur Erhöhung der Viscosität von Schmiermitteln⁵. Naphthensäuren mit Triäthanolamin ergeben gute Netz-, Reinigungs- und Emulsionsmittel. Als Isoliermittel für elektrotechnische Zwecke dient Zn-Naphthenat. Weiter dienen Naphthensäuren und ihre Salze zur Verhinderung der Polymerisation von Holzöl, für Gerbzwecke, zur Holzimprägnierung, schließlich auch zur Klopfestmachung von Treibstoffen. Zur Herstellung bituminöser Emulsionen für Straßenbauzwecke werden Naphthensäureseifen vielfach angewandt.

e) Technologische und analytische Prüfungen. Zwecks Feststellung der Verwendbarkeit der Rohnaphthensäuren zu den obenerwähnten

¹ Bei amerikanischen Naphthensäuren fehlt vielfach dieser üble Geruch. (Priv. Mitt. von M. A. Hessel.) Nach Tanaka u. Nagai: Journ. Fac. Engin., Tokyo Imp. Univ. 13, Nr. 2, 57 (1923), sind japanische reine Naphthensäuren (C₁₃, C₁₄, C₁₅) farb- und geruchlos.

² Tanaka u. Nagai: Journ. Fac. Engin. Tokyo Imper. Univ. 13, 41, 55 (1923); 15, 271 (1924); 16, 1, 11 (1924); 16, 171 (1925); 16, 183 (1926). Journ. Amer. chem. Soc. 45, 754 (1923); 47, 2369 (1925).

³ Frangopol: Diss. München 1910.

⁴ v. Braun: l. c., S. 131, fand bei jeder Klasse der rumänischen Säuren regelmäßiges Anwachsen der spez. Gew. mit zunehmender C-Atomzahl.

⁵ Stadnikoff, Generosow u. Iwanowsky: Ztschr. angew. Chem. 38, 7 (1925), fanden, daß 1—2% Al-naphthenat die Viscosität von Sonnenblumenöl beträchtlich erhöhen und eine flachere Temperatur-Viscositätskurve geben.

Zwecken prüft man die Abfall-Laugen auf Alkalität, Gehalt an neutralen Seifen, unverseifbarem Mineralöl, evtl. auch auf Ausbeute an Seifenölen. Die Bestimmung des Gehaltes der technischen Naphthensäuren an neutralem Mineralöl (Spitz und Hönig¹) ist zollamtlich von Bedeutung, da reine Naphthensäuren nach Nr. 317 des deutschen Zolltarifs zollfrei sind, während sie bei einem Mineralölgehalt von mehr als 5 % nach Tarifnummer 239 als Mineralöl verzollt werden müssen². Technische Naphthensäuren sind ferner auf Naphthensulfosäuren und Schwefelgehalt zu prüfen. Denn nach Tanaka und Nagai enthalten auch Naphthensäuren Schwefelverbindungen gelöst, die durch Kochen mit Kupferoxyd entfernt werden können³.

Bekannt ist die Eigenschaft der gelösten Naphthenseifen, die Oberflächenspannung von Öl gegen Wasser bedeutend zu erniedrigen (s. S. 42)⁴, ebenso die starke Korrosionsfähigkeit der Naphthensäuren gegenüber Metallen (s. S. 334).

In Mineralölen erkennt man bei Abwesenheit von Fetten oder Fettsäuren freie oder gebundene Naphthensäure durch die Luxsche Probe (s. S. 113); man kann sie durch Bestimmung der Säure- bzw. Verseifungszahl quantitativ (in Äquivalenten KOH) ermitteln.

Der einwandfreie Nachweis sowie ganz besonders die quantitative Bestimmung der Naphthensäuren bei Gegenwart von Fettsäuren sind zwei noch nicht befriedigend gelöste Aufgaben.

Man hat hierzu in erster Linie die Wasserlöslichkeit der Mg-Naphthenate⁵, sowie die Benzinlöslichkeit der Cu-⁶ (auch der Fe-) Naphthenate herangezogen, jedoch gestatten diese Eigenschaften nur eine Trennung der Naphthensäuren (besonders derjenigen aus der Leuchtölfraktion) von höheren gesättigten (Palmitin- und Stearinsäure) oder nur schwach ungesättigten Fettsäuren (Öl-, Erucasäure). Sowohl niedrigmolekulare gesättigte Säuren, wie sie z. B. im Cocosfett (S. 620) vorkommen, als auch stärker ungesättigte Säuren (Linol-, Linolensäure) stören den Naphthensäurenachweis nach diesen Methoden, da die Mg- und Cu-Salze dieser Fettsäuren ähnliche Löslichkeiten besitzen wie die entsprechenden Naphthenate. Die nachstehend beschriebenen Methoden sind daher nur bedingt brauchbar.

Nachweis der Naphthensäuren mittels der Mg-Salze. Die wässrige Lösung der Alkaliseifen wird mit 10%iger $MgCl_2$ -Lösung im Überschuß versetzt, gekocht und vom Niederschlag (fettsaures Mg) abfiltriert. Das Filtrat wird auf dem Wasserbad eingedunstet und mit einigen Tropfen HCl versetzt; eine weiße Ausscheidung deutet auf Naphthensäuren, falls keine niederen gesättigten oder stark ungesättigten Fettsäuren zugegen sind.

Nachweis der Naphthensäuren mittels der Cu-Salze (Charitschkoff'sche Reaktion). Man versetzt eine wässrige oder verdünnt alkoholische neutrale Alkaliseifenlösung mit überschüssiger $CuSO_4$ -Lösung und schüttelt die ausfallenden Cu-Seifen mit Petroläther: Naphthenate (aber auch Linolenate, Linolate und in geringem Maße selbst Oleate) lösen sich im Petroläther mit grüner Farbe. Werden

¹ v. Braun empfiehlt zur präparativen Trennung von Naphthensäuren und Kohlenwasserstoffen ein Gemisch von Petroläther und Eisessig. Ztschr. angew. Chem. 44, 663 (1931).

² Vorbemerkung 9 zum Warenverzeichnis zum Deutschen Zolltarif von 1902.

³ Naphtali: Technologie der Naphthensäuren, S. 22.

⁴ Gurwitsch: Petroleum 18, 1269 (1922).

⁵ Davidsohn: Seifensieder-Ztg. 36, 1552 (1909); 50, 2, 26, 37 (1923).

⁶ Charitschkoff: Chem.-Ztg. 34, 479 (1910).

⁷ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. 30, 288 (1917).

die Cu-Salze vor dem Petrolätherzusatz nicht von der wässrigen Lösung durch Filtration oder Dekantieren getrennt, so werden sie beim Ausschütteln mit Petroläther teilweise in saure und basische Salze hydrolysiert. Von ersteren lösen sich im Petroläther auch alle fettsauren Salze leicht, während andererseits die basischen Naphthenate in Petroläther unlöslich sind¹. Aus diesem Grunde muß man die Cu-Salze vor dem Petrolätherzusatz isolieren und auch die Fällung aus genau neutraler Lösung vornehmen. Durch Trocknung der abfiltrierten Cu-Seifen soll nach Marcusson² erreicht werden, daß nur die Naphthenate vollständig in Lösung gehen, die Salze der ungesättigten Fettsäuren nur noch in Spuren. Hierzu ist aber zu bemerken, daß die Cu-Naphthenate sich beim Trocknen wesentlich zersetzen und Naphthensäure verlieren; auch lösten sich bei neueren Versuchen³ die aus neutralen Lösungen gefällten und mehrere Stunden getrockneten Cu-Seifen der Sojaölfettsäuren fast vollständig in Petroläther.

Um die störenden ungesättigten Fettsäuren auszuschalten, schlug Tütünnikoff⁴ vor, sie nach Hazura mit KMnO_4 zu oxydieren und die Cu-Salzfällung erst mit den Oxydationsprodukten vorzunehmen. Die Cu-Salze der aus den ungesättigten Säuren gebildeten Oxyssäuren sind in Petroläther unlöslich; die Naphthensäuren sollen durch Permanganat nicht angegriffen werden. Nach der von Holde und Kroß⁵ etwas modifizierten Vorschrift von Tütünnikoff verfährt man wie folgt:

3 g des auf Naphthensäure zu prüfenden, vom Unverseifbaren befreiten Säuregemisches werden nach Hazura (s. S. 712) mit KMnO_4 in alkalischer Lösung 30 min lang oxydiert. Das Oxydationsgemisch wird zur Lösung des ausgeschiedenen Braunsteins mit verdünnter H_2SO_4 und Bisulfit behandelt, und die abgeschiedenen Säuren werden in Petroläther gelöst. Man neutralisiert den Extrakt mit alkoholischer KOH, verdampft den Petroläther, verdünnt die Lösung mit Wasser und fällt mit 10%iger CuSO_4 -Lösung; der abfiltrierte Cu-Salzniederschlag wird mit Petroläther geschüttelt, wobei nur die Naphthenate in Lösung gehen sollen.

Die Zuverlässigkeit des Verfahrens ist unstritten. Davidsohn⁶ erhielt nach der Originalvorschrift von Tütünnikoff (ohne Behandlung des Braunsteins mit Bisulfit) in einem Falle bei Gegenwart von Naphthensäuren keine Grünfärbung, während die Reaktion von anderer Seite als brauchbar bezeichnet wurde⁷. Hierbei dürfte wohl die Verschiedenartigkeit der an verschiedenen Stellen benutzten Naphthensäuren eine Rolle spielen. Zur quantitativen Bestimmung der Naphthensäuren, für welchen Zweck das Verfahren von Tütünnikoff ebenfalls vorgeschlagen wurde, ist es jedenfalls nicht geeignet⁸.

Jungkunz⁹ hat die Charitschkoffsche Reaktion dadurch verschärft, daß er die Säuren zuerst mit Wasserdampf destillierte und die Prüfung mit den destillierten (wasserlöslichen und -unlöslichen) Säuren vornahm. Hierdurch werden wiederum die ungesättigten, im Vergleich zu den Naphthensäuren kaum flüchtigen Fettsäuren (Linol- und Linolensäure), nicht aber die leichter flüchtigen Fettsäuren von Cocosfett usw. ausgeschaltet. Die Empfindlichkeit des Naphthensäurenachweises nach Jungkunz soll 4—5% betragen.

Die Eisennaphthenate lösen sich in Petroläther, Äther u. dgl. mit brauner Farbe; ihre analytische Verwendung zum Naphthensäurenachweis unterliegt den gleichen Fehlerquellen wie diejenige der Kupfersalze, so daß

¹ Holde u. Kroß: Unveröffentlichte Versuche, 1924.

² Marcusson: l. c. ³ Holde u. Kronacher: Unveröffentlicht.

⁴ Tütünnikoff: Seifensieder-Ztg. 50, 591, 603 (1923).

⁵ Holde u. Kroß: Unveröffentlichte Versuche, 1924.

⁶ Davidsohn: Seifensieder-Ztg. 51, 2 (1924).

⁷ Vgl. Ribot: ebenda, 51, 4 (1924); Rietz: ebenda, 51, 17 (1924).

⁸ Holde u. Kroß: Unveröffentlichte Versuche.

⁹ Jungkunz: Seifensieder-Ztg. 55, 2 (1928).

sie praktisch keine Bedeutung besitzt. Die Brauchbarkeit der von Tschitschibabin für präparative Arbeiten verwendeten Cadmiumsalze (S. 436) erscheint für analytische Zwecke zweifelhaft, da prinzipielle Löslichkeitsunterschiede zwischen den Salzen aliphatischer und cyclischer Säuren nicht festgestellt wurden.

Marcusson¹ empfiehlt für die Unterscheidung von Fettsäuren und Naphthensäuren die Anwendung der Formolitreaction: Mit dem gleichen Volumen konz. H_2SO_4 und $\frac{1}{2}$ Vol. 40%iger wässriger Formaldehydlösung geben Naphthensäuren in Äther schwerlösliche Formolite (vgl. S. 173), während die Umwandlungsprodukte der Fettsäuren sich in Äther lösen. Harzsäuren, die gleichfalls unlösliche Formaldehydkondensationsprodukte bilden, sind vorher nach S. 874 von den veresterbaren Fett- und Naphthensäuren zu trennen.

Zum Nachweis der niedrigsiedenden Naphthensäuren (Kerosinfraktion) wird in den meisten Fällen ihr charakteristischer unangenehmer Geruch, sowie der verhältnismäßig angenehme, fruchtartige Geruch ihrer Äthyl-ester ausreichen.

Wie schon S. 437 erwähnt, läßt sich auch allein auf die physikalischen Eigenschaften: Dichte und Brechung in Kombination mit Löslichkeit in der Kälte und Siedegrenzen, ein Nachweis der Naphthensäuren in Mischung mit Fettsäuren gründen. Am einfachsten ist zum Nachweis von Kerosin-naphthensäuren nach neueren Versuchen² die Auswertung des Brechungsexponenten; in den niedrigsiedenden Fraktionen ist nämlich n_D der Naphthensäuren bedeutend höher als bei Fettsäuren von den gleichen Siedegrenzen.

Die Fraktion 150—170° (15 mm) aus Balachany-Kerosin-Naphthensäuren zeigte z. B. $n_D^{20} = 1,438$; die entsprechende Fraktion aus gesättigten Fettsäuren (die sich praktisch überhaupt nur bei Cocosfett und Palmkernfett und auch da nur in kleiner Menge ergeben dürfte) zeigte bei Cocosfettsäuren $n_D^{20} = 1,410$. Ein Brechungsexponent von 1,411 oder mehr in einer solchen Destillatfraktion könnte also als Kennzeichen der Anwesenheit von Naphthensäuren gelten. Eine weitere Verschärfung des Nachweises ergibt sich, wenn man diese Destillatfraktion in Petrolätherlösung (1:25) auf —78° (CO_2 -schnee + Alkohol) abkühlt. Die Fettsäuren fallen hierbei größtenteils aus, während die Naphthensäuren gelöst bleiben. Die bei —78° abfiltrierte Lösung hinterläßt nach dem Eindampfen somit nahezu reine Naphthensäuren. Eine Steigerung des n_D dieses Rückstandes gegenüber dem vor dem Ausfrieren der Fettsäuren gefundenen Wert ist wieder ein Beweis für die Anwesenheit von Naphthensäuren, da die am leichtesten löslichen, d. h. niedrigstmolekularen Fettsäuren kleineres n_D besitzen als die höheren. Nach diesem Verfahren waren weniger als 1% Naphthensäuren in der genannten Destillatfraktion einwandfrei nachweisbar.

Bei den höhersiedenden Fraktionen, bei denen die Brechungsexponenten der Naphthensäuren und der ungesättigten Fettsäuren (Linol-, Linolensäure) sich einander mehr nähern, wäre voraussichtlich ein analoges Verfahren unter Ausnutzung der Dichteunterschiede (Fettsäuren meist d_{20} unter 0,910, nur Clupanodon- und Ricinolsäure höher, Naphthensäuren d_{20} mindestens 0,925) anwendbar. Ferner kann man die ungesättigten Fettsäuren durch katalytische Hydrierung (z. B. mit Pd-BaSO₄-Katalysator) in schwer-

¹ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **30**, 288 (1917); Chem. Revue üb. d. Fett-u. Harzind. **15**, 165 (1908); Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **36**, 107 (1918).

² Unveröffentlichte Versuche von Holde und Kronacher; vgl. auch Tschitschibabin: Chim. et Ind. **27**, Sonder-Nr. 3^{bis}, 306 (1932).

lösliche hochschmelzende gesättigte Säuren überführen, ohne daß eine Veränderung der Naphthensäuren eintritt; letztere lassen sich dann vermutlich wieder durch Ausfrieren der Fettsäuren aus Petrolätherlösung bei tiefen Temperaturen in der Lösung so weit anreichern, daß ihr Nachweis mittels der physikalischen Eigenschaften einwandfrei möglich ist. Versuche über den Anwendungsbereich dieses Verfahrens stehen aber noch aus.

Wenn abgeschiedene Naphthensäuren als solche zur Wägung gebracht werden sollen, so ist zu beachten, daß insbesondere bei den niedrigsiedenden Fraktionen beim Verdampfen des Lösungsmittels und Trocknen der abgeschiedenen Säuren durch deren Flüchtigkeit leicht erhebliche Verluste eintreten, zumal das Lösungsmittel ziemlich fest gehalten wird¹. Durch Trocknen im geschlossenen Kolben unter Durchleiten eines getrockneten Luftstromes, Auffangen der verdampften Naphthensäure in titrierter Lauge und Bestimmung des Verbrauches an letzterer kann man zu einigermaßen richtigen Resultaten gelangen; noch besser jedoch titriert man die in Petroläther gelösten Säuren mit alkoholischer KOH, verdampft das Lösungsmittel, trocknet die Seife bei 110–120° im Vakuum über CaCl₂ zur Gewichtskonstanz² und berechnet hiernach die Menge der Naphthensäuren.

In der Tabelle 95 sind die Eigenschaften einiger technischer echter Naphthensäuren nach Pyhälä³ zusammengestellt, während die Tabelle 96 Angaben über einige von Frangopol⁴ erhaltene Säuren aus rumänischem Erdöl enthält. Auch hier kann schon auf Grund des Siedeverhaltens gesagt werden, daß diese angeblich einheitlichen Säuren Gemische darstellen.

Tabelle 95. Eigenschaften von technischen (gemischten) durch Laugen der Rohdestillate erhaltenen Naphthensäuren aus russischem Erdöl.

Naphthensäure aus	d_{15} g/l	Säurezahl	Jodzahl Hübl- Waller	Schwefel %	Englergrad		
					30°	50°	100°
Kerosin	965,0	255	0,9	0,3	4,2	2,26	1,21
Leichtem Solaröl .	951,3	170	2,42	—	15,0	5,50	1,57
Schwerem Solaröl .	941,8	136	2,5	—	19,0	6,23	1,67
Spindelöl	935,8	103	6,17	—	34,8	10,1	1,95
Maschinenöl	935,0	87,5	7,18	—	47,7	13,3	2,10
Zylinderöl	929,4	32,6	11,4	—	97,9	23,8	2,72

Tabelle 96. Eigenschaften reiner Naphthensäuren aus rumänischem Erdöl.

Säure	Siedegrenzen °C	Jodzahl		d_{20} g/l	n_D^{20}	Molekularrefraktion	
		Hübl	Wijs			gef.	ber.
Heptanaphthensäure .	216–220	—	—	951,3	—	—	—
Oktonaphthensäure .	234–238	2,93	4,06	976,1	1,4471	38,81	38,20
Nonanaphthensäure .	248–252	—	1,87	983,6	1,4531	42,85	42,88
Dekanaphthensäure .	257–261	0,89	—	985,1	1,4598	47,11	47,44
Undekanaphthensäure	263–266	1,15	1,77	987,6	1,4706	52,13	52,40
Dodekanaphthensäure.	272–275	0,69	1,79	988,4	1,4753	56,43	56,56

¹ Holde u. Kronacher: Unveröffentlichte Versuche.

² Holde u. Kroß: Unveröffentlichte Versuche. 1924; vgl. Aschan: Ber. 867 (1890); 24, 2710 (1891); 25, 3661 (1892).

³ Pyhälä: Petroleum 9, 1373 (1913/14).

⁴ Frangopol: Diss. München 1910.

Drittes Kapitel.

Naturasphalt¹.

I. Vorkommen. Zusammensetzung, Entstehung.

Einteilung. Nach Eigenschaften und Art des Vorkommens unterscheidet man: 1. die eigentlichen Asphalte (Erdpeche), zähflüssig bis halbfest oder fest, an der Erdoberfläche, mitunter in ziemlich reiner Form, häufiger in Mischung mit Mineralstoffen und Wasser vorkommend, 2. die Asphaltgesteine (Asphaltkalke und Asphaltsande), in welchen die Mineralbestandteile bedeutend überwiegen, 3. die harten, hochschmelzenden Asphaltite, die meistens nicht an der Erdoberfläche, sondern in bergmännisch ausgebeuteten Gängen vorkommen und aus nahezu reinem, in CS_2 löslichen Bitumen bestehen. Eine weitere Klasse bilden die von Abraham „asphaltische Pyrobitumina“ (vgl. S. 451) genannten Produkte (Elaterit, Wurtzelit, Albertit und Impsonit), die, da sie fast frei von Mineralstoffen sind, mitunter zu den Asphaltiten gezählt werden, sich aber von diesen durch Unschmelzbarkeit (ohne Zersetzung) und minimale Löslichkeit in CS_2 oder anderen Lösungsmitteln ($< 10\%$ lösliche Bestandteile) unterscheiden. Durch Überhitzung werden sie (mit Ausnahme des Impsonits) in schmelzbare und größtenteils lösliche Stoffe umgewandelt.

Vorkommen. Die wichtigsten der zahlreichen Asphaltvorkommen sind:

Asphalte. Trinidad-Asphalt, steigt aus dem über 0,4 qkm großen, in der Mitte über 60 m tiefen „Pechsee“ der südamerikanischen Insel Trinidad in flüssiger Form ständig aus Kratern und Quellen empor und erhärtet an der Luft; Bermudez-Asphalt, stammt aus dem etwa 10mal so großen, aber nur 0,6–6. durchschnittlich 1,5 m tiefen Pechsee von Bermudez (Venezuela); zu erwähnen sind auch die Asphalte von Mexiko (Tamesi-River) und Albanien (Selenizza).

Asphaltgesteine. USA. (Kentucky, Texas, Oklahoma, Kalifornien), Italien (besonders Ragusa auf Sizilien), Deutschland (Limmer und Vrowhle in Hannover), Schweiz (Neuchâtel und Val de Travers), Frankreich (Seyssel im Rhônetal), Rumänien (Tataros und Derna; früher ungarisch).

Asphaltite, eingeteilt in Gilsonit, Glanzpech oder Manjak und Grahamit, von denen der erste fast ausschließlich in Utah (USA.) vorkommt, während Glanzpeche in Barbados, Cuba, Utah, Columbien, Syrien und Palästina (Totes Meer), Grahamite besonders in West-Virginia und

¹ An Hand der Literatur neu bearbeitet von W. Bleyberg. Literatur: Abraham: Asphalts and Allied Substances, 3. Aufl. New York 1929; Köhler-Graefe: Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. Braunschweig 1913; Marcusson: Die natürlichen und künstlichen Asphalte, 2. Aufl. Leipzig 1931.

Oklahoma (USA.), Vera Cruz (Mexiko), Cuba und Trinidad gewonnen werden.

Die Hauptproduktionsländer für Asphalte sind USA. (Texas und Kentucky), Italien, Trinidad und Deutschland, bedeutend auch Frankreich und Venezuela.

Zusammensetzung. Im rohen Zustand bildet der Trinidad-Asphalt eine Emulsion aus etwa 40 % Bitumen, 30 % Salzwasser und 30 % Sand und kolloidalem Ton; Bermudez-Asphalt, der weniger gleichmäßig zusammengesetzt ist, enthält > 60 % Bitumen, nur 2–4 % mineralische und 3,5 % unlösliche organische Stoffe und 10–40 % Wasser, das aber nicht emulgiert, sondern durch Regen oder Überschwemmungen zufällig beigemischt ist. Die Asphaltgesteine enthalten meistens unter 10 % (z. B. 6–8 %), manchmal aber auch 10–15 % Bitumen (z. B. San Valentino in Italien, Tataros und Derna in Ungarn).

Die von Mineralstoffen und Wasser befreiten reinen Asphaltbitumina stellen im wesentlichen Gemische mehr oder weniger schwefelhaltiger Kohlenwasserstoffe dar. Der Sauerstoffgehalt beträgt bis etwa 2 %, ist aber oft auch 0; z. B. enthält reines Trinidad-Bitumen 82–84 % C, 10–11 % H, 6–8 % S, 0,6–0,8 % N, keinen O*; Bermudez-Bitumen nach Cl. Richardson¹ 82,88 % C, 10,79 % H, 5,87 % S, 0,75 % N (zusammen 100,29 %!), also gleichfalls keinen O. Der S-Gehalt beträgt, wie S. 427 bemerkt, in der Regel 1,7–12 %; Ausnahmen kommen aber vor, z. B. enthält Gilsonit nur 0,3 bis 0,5 % S, ein Asphalt aus Utah (Argyle Creek) ist sogar völlig schwefelfrei². Über die weitere Zerlegung des Bitumens durch fraktionierte Lösung in verschiedenen Lösungsmitteln (Trennung in Öle, Asphaltharze, Asphaltene usw.) vgl. S. 406 u. 452, über Abtrennung der Asphaltogensäuren S. 426.

Physikalische und mechanische Eigenschaften der Bitumina s. S. 446.

Entstehung. Zusammensetzung und Art des Vorkommens der Asphalte sprechen dafür, daß diese aus Erdölkohlenwasserstoffen durch Verdunstung der leichter siedenden Anteile und Polymerisation, Kondensation und Oxydation der Rückstände entstanden sind³, wobei freier Sauerstoff und mineralische Stoffe⁴ katalytisch beschleunigend wirkten. Durch Versuche ist erwiesen, daß die Asphaltbildung bei Gegenwart von Luft wesentlich schneller verläuft, jedoch ist die aufgenommene Sauerstoffmenge zu gering, als daß die Asphaltbildung durch Oxydation allein zu erklären wäre. Jedenfalls dürften auch S-Verbindungen, die sich bekanntlich in den höhersiedenden Erdölfraktionen anreichern, eine wichtige Rolle gespielt haben, da die meisten Asphalte stark schwefelhaltig sind (s. o.). Daß bei der Einwirkung von Schwefel auf Olefine, Cycloolefine und Naphthene asphaltartige Stoffe entstehen, wurde experimentell festgestellt⁵.

* In einem gewissen Gegensatz hierzu stehen die Analysen von Holde u. Eickmann, s. Tabelle 100, S. 452, und auch die Angaben Marcussons über den Gehalt des Trinidad- und Bermudezasphalts an Asphaltogensäuren, sofern man diese nicht als Thiosäuren auffaßt. Dazu reicht aber der tatsächlich festgestellte S-Gehalt dieser Säuren nicht aus. Z. B. enthielten aus Trinidad-Asphalt abgeschiedene Asphaltogensäuren, welche Säurezahl 98,5, Verseifungszahl 120,4, Jodzahl 22,4 zeigten, nur 3,1 % S, während eine reine (sauerstofffreie) Thiosäure bei dieser Verseifungszahl, entsprechend Mol.-Gew. 468, > 13 % S enthalten müßte.

¹ The Modern Asphalt Pavement, S. 186. New York 1908; vgl. Abraham: l. c., S. 102.

² Abraham: l. c., S. 122. ³ Engler: Chem.-Ztg. **36**, 1188 (1912).

⁴ Zaloziński u. Zielinski: ebenda **36**, 1305 (1905).

⁵ W. Friedmann: Erdöl u. Teer **6**, 342, 356 (1930).

Abraham nimmt an, daß die aus dem Erdöl zunächst gebildeten löslichen Asphalte und Asphaltite durch weitergehende Oxydation oder Polymerisation in die unlöslichen asphaltischen Pyrobitumina (s. o.) übergegangen sind, unter welchen der Impsonit, welcher das höchste spez. Gew. ($d_{25} = 1,10 - 1,25$) besitzt und den höchsten Verkokungsrückstand gibt, die Endstufe darstellt.

II. Gewinnung und Verarbeitung.

Der Naturasphalt wird aus den Pechseen von Trinidad und Bermudez durch einfaches Ausstechen, an anderen Stellen durch Bergbau gewonnen (Asphaltgesteine, Asphaltite). Die weitere Verarbeitung richtet sich nach der Art des Rohmaterials.

Asphaltkalkgesteine, z. B. sizilianische, die in der ursprünglichen Zusammensetzung als Straßenbaumaterialien zu verwenden sind, werden nur mechanisch aufbereitet, d. h. zerkleinert und nach der Höhe des Bitumengehalts, der an der Farbe des Gesteins annähernd erkennbar ist, sortiert. Für die Verarbeitung auf Stampfasphalt ist ein möglichst gleichmäßiger Bitumengehalt von etwa 8–12% erforderlich, der, soweit nötig, durch Mischen von „fettem“ und „magerem“ Gestein oder auch durch Zummischung von reinem Bitumen erzielt wird.

Die übrigen Asphalte werden auf möglichst reines Bitumen verarbeitet und zu diesem Zweck zunächst (soweit erforderlich) durch Erhitzen entwässert, wobei gleichzeitig größere Verunreinigungen (Steine u. dgl.) sich absetzen. Raffinierter Bernarkezaasphalt enthält nach dieser Behandlung bereits 92–97% in CS_2 lösliche Stoffe, während der so entwässerte Trinidad-Asphalt (sog. Trinidad épuré) noch etwa 3% Mineralstoffe (Ton und Sand) enthält und nur zu etwa 56% in CS_2 löslich ist¹. Der Rest ist Hydratwasser des Tons und unlösliche organische Substanz.) Eine weitere Abtrennung der zum Teil aus kolloidal gelöstem Ton bestehenden Mineralstoffe erfolgt in diesem Falle nicht, da sie der Verwendung des Trinidad-asphalts als Straßenbaumaterial günstig sind. Extraktion des Bitumens aus Asphaltgesteinen mit organischen Lösungsmitteln wurde gelegentlich versucht, hat sich aber als unwirtschaftlich erwiesen. Dagegen können Asphalte von nicht zu hohem Schmelzpunkt (< 30–35°) aus Sand oder Kalkstein mittels kochenden Wassers ausgeschmolzen werden, wobei das Bitumen sich an der Wasseroberfläche sammelt, während die Mineralstoffe zu Boden sinken. In Tataros und Derna (Rumänien) verwendet man hierzu schwach alkalisches Wasser, um die durch Oxydation gebildeten Asphaltsäuren zu lösen², und dadurch die Trennung des Asphalts vom Sand zu erleichtern. Der direkt ausgeschmolzene Derna-Asphalt, der, entsprechend seinem niedrigen Erweichungspunkt (28° nach Kraemer-Sarnow), sehr weich und klebrig ist, wird durch Abdestillieren der leichteren Anteile eingedickt; der etwa 44% betragende Destillationsrückstand nimmt in seinen Eigen-

Tabelle 97. Vergleich der Eigenschaften von Erdölaspphalt, rohem und eingedicktem Dernaasphalt.

Material	Aschen- gehalt %	Schwe- fel- gehalt %	Ölige Anteile nach Mar- cusson- Bick- mann		Säurezahlen der Crackdestillate	
			Par- affin- gehalt %		1. Destillat	2. Destillat
Mexiko-Erdölaspphalt	0	5,8	35	2,8	1,6	0,9
Dernaasphalt (roh, aus dem Sand ausgeschmolzen)	5,4	0,7	52	—	3,4	2,6
Dernaasphalt (eingedickt)	6	0,9	25	1,6	0,7	0,7

¹ Cl. Richardson: Petroleum 7, 1347 (1911/12).

² Jachzel: Bericht an den internationalen Kongreß für die Materialprüfungen der Technik, 1909.

schaften eine Mittelstellung zwischen Natur- und Erdölaspalten ein (s. Tabelle 97), während die Destillate schmierörlartige Kohlenwasserstoffe darstellen¹.

Außer zum Straßenbau und ähnlichen Zwecken verwendet man Asphalt bzw. Asphaltbitumen als Bindemittel für Dachpappen und Klebemassen, als elektrisches Isoliermaterial, als wasser- und säurefestes Anstrichmaterial, als Kautschukersatzmittel und — wegen seiner Eigenschaft, nach Belichtung in Benzol unlöslich zu werden — in der Reproduktionstechnik. Die Asphaltite dienen besonders zur Herstellung glänzender schwarzer Lacke.

Zum Straßenbau benutzte man Asphalt ursprünglich ausschließlich in Form des sog. „Stampfasphalts“, dessen Verarbeitung auf der Eigenschaft gewisser Asphaltkalkgesteine (besonders des sizilianischen) beruht, beim Erhitzen zu einem Pulver zu zerfallen, das sich durch Druck wieder zu einer Masse von der Härte des ursprünglichen Gesteins verdichten läßt. Auch künstlich wird Stampfasphalt durch Mischen von 8—11% Erdölaspalt² mit mittelfein gemahlenem Kalkstein hergestellt. Nach Zimmer³ vermennt man hierzu eine Emulsion von Asphalt in Wasser, welche als Emulgator Alkalisalze der Ricinolschwefelsäure enthält, mit fein gemahlenem Kalkstein, wodurch die natürliche Entstehung des Asphaltfelsens nachgebildet wird. Die durch die Adsorptionskräfte versteinerte Masse wird wie natürlicher Asphaltkalkstein für den Einbau vorbehandelt und liefert beim Einstampfen festliegende Straßen.

Aus dem Stampfasphalt hat sich der Gußasphalt entwickelt. Seinen Hauptbestandteil bildet der gemahlene Asphaltkalkstein, der zur Überführung in gießbare Form durch Zusätze von Asphaltbitumen (z. B. Trinidad épuré oder eingedickten Erdölaspalten) bis zu einem Bitumengehalt von 15—20% angereichert wird und in Brotform als Mastix in den Handel kommt. Der fertige Gußasphalt enthält außerdem mineralische Zuschlagstoffe (Sand, Kies). Eine raue Befestigung gibt der Hartgußasphalt, bei dem hochschmelzender Asphalt (Tropfpunkt > 600°) und statt Sand und Kies Hartgestein (Granit, Basalt) verwendet werden.

Da der Stampfasphalt durch eine vom Tropfpöl der Autos, Eiweißstoffen, Ruß und abgeschliffenem Asphaltkalkstein gebildete Schlammsschicht bei feuchtem Wetter schlüpfrig wird, so hat sich in der letzten Zeit auch in Deutschland, wie früher schon in Amerika, zum Bau von Stadt- und Landstraßen der Walzasphalt eingebürgert. Die Aufarbeitung der Walzasphaltnmassen geschieht auf maschinelle Art. Ein Becherwerk nimmt Sand, Splitt usw. selbsttätig und befördert das Material in eine Trockentrommel, wo es auf 170° erhitzt wird. Von hier wird es durch ein Becherwerk in den Mischer befördert, in welchem das Bitumen, das eine Temperatur von 180° haben muß, und eine Füllmasse zugesetzt und innig gemischt werden. Die so hergestellte Masse wird heiß auf die feste Unterlage gebracht, ausgebreitet und festgewalzt, worauf die Straße sofort dem Verkehr übergeben werden kann.

Ferner findet der Erdölaspalt im Einstreuverfahren für den Straßenbau Verwendung, wobei der auf 180—200° erwärmte Asphalt mit oder ohne Druck auf die Unterbettung (alte Chaussierung, Neuschüttung usw.) gesprengt, mit Splitt oder Kies abgedeckt und eingewalzt wird.

Vielfach werden zum Ausgleich der Eigenschaften dem für den Landstraßenbau wichtigsten Bindemittel, dem Straßenteer, etwa 20% Erdölaspalt zugesetzt.

Um die Asphalte in eine Form überzuführen, in der sie sich leicht, auch bei feuchtem Wetter, ohne Erhitzung im Straßenbau verarbeiten lassen und trotzdem das Gestein in feiner gleichmäßiger Schicht umhüllen, hat man Straßenbau-Bitumenemulsionen hergestellt (sog. Kaltasphalte, wie Colas, Vialit, Suspas usw., s. auch S. 464). Bei diesen Emulsionen ist das Bitumen im Wasser emulgiert, sie können daher mit Wasser verdünnt werden; als Stabilisator (Schuttkolloid) dient meistens Seife (z. B. Kaliumoleat, auch Harzseife), mitunter auch kolloider Ton oder Kautschuklösung, bei weichem Bitumen auch Wasserglaslösung⁴.

¹ Holde: 3. Internat. Petrol.-Kongr. Bukarest 2, 711 (1912).

² Trinidadasphalt darf nach den Vorschriften der Zentralstelle für Asphalt- und Teerforschung (DIN 1996, Ausg. 1929, S. 51) hierzu nicht verwendet werden.

³ Vgl. Neumann: Neuzeitlicher Straßenbau, 1927. S. 190.

⁴ Craggs: Chem. Trade Journ. and Chem. Engin. 1926, 2027; vgl. auch W. Obst: Teer u. Bitumen 27, 377 (1929).

Die Straßenbauemulsionen werden auf die Straßenoberfläche aufgesprengt und mit Kies oder Splitt abgedeckt. Nach dem Aufbringen auf die Straße müssen die Emulsionen rasch zerfallen; die hierbei gebildete Bitumenhaut darf sich dann durch Wasser (z. B. Regen) nicht wieder emulgieren und abwaschen lassen (vgl. S. 466).

III. Physikalische Eigenschaften und Prüfungen.

Farbe. Die reinen Asphaltbitumina sowie die Asphaltite sind durchweg glänzend tiefschwarz, die Asphaltgesteine meistens hell- bis dunkelbraun (je nach Bitumengehalt), die Asphalte matt braunschwarz bis schwarz. Nach Abraham geben von den Asphaltiten Glanzpech und Grahamit auf Porzellan einen schwarzen, Gilsonit einen braunen Strich.

Härte. Die sog. Bergteere oder „Malthé“ sind bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig, die eigentlichen Asphalte (Trinidad, Bermudez) fest, aber mit dem Messer schneidbar, von muschligem, selten irregulärem Bruch, die Asphaltite sind hart und zeigen teils muschligen, teils irregulären (zackigen) Bruch.

Nach der Mohsschen Skala zeigen die meisten Asphalte Härten zwischen 1 und 3, die Asphaltite, mit Ausnahme des Manjaks von Barbados (Härte 1), die Härten 2—3. Einzelne Asphalte (Bermudez, Tamesi River in Mexiko, Standard California) haben auch Härte < 1. Im allgemeinen wird die Härte jetzt mehr mit dem Penetrometer (S. 412) bestimmt, welches viel feinere Abstufungen des Härtegrades ergibt. Z. B. zeigt Bermudezasphalt (bei 25°) 20—30, Trinidadasphalt 1,5—4,0, Gilsonit 0—3 Penetrometergrade.

Spez. Gew. Die reinen Asphaltbitumina haben meistens d_{25} 1,0—1,15, vereinzelt auch < 1; z. B. zeigt das aus dem Asphaltsandstein von Pechelbronn (Elsaß) extrahierte Bitumen d_{25} 0,90—0,97; von den Asphaltiten hat Gilsonit d_{25} 1,05—1,10, Glanzpech 1,10—1,15, Grahamit 1,15—1,20. Die Dichten der „asphaltischen Pyrobitumina“ liegen zwischen 0,90—1,05 (Elaterit) und 1,10—1,25 (Impsonit).

Demgegenüber zeigen Erdölaspalte d_{25} 1,00—1,17, geblasene Erdölaspalte nur 0,90—1,07, andererseits Braunkohlenteerpeche 1,05—1,20, Steinkohlenteerpeche (mit Ausnahme des leichteren Tieftemperaturteerpechs) 1,20—1,40.

Die Erweichungspunkte der Asphalte schwanken in weiten Grenzen. Raffinierter Bermudezasphalt erweicht bei 75—78°, Trinidad épuré bei 77° (Kraemer-Sarnow, La Patena-Asphalt: erst bei 145°). Das reine Bitumen des Trinidadasphalts schmilzt bei 65°, dasjenige von Dernaasphalt bereits bei 28°. Die Asphaltite haben durchweg hohe Erweichungspunkte: Gilsonit und Glanzpech 110—175°, Grahamit 175—315°. Bestimmung nach Kraemer-Sarnow oder Ring- und Kugelmethode s. S. 408f.

Die Duktilität der Asphalte (Bestimmung s. S. 415) schwankt ebenfalls bedeutend. Die Asphaltite sind bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt nicht streckbar.

Löslichkeit. Die besten Lösungsmittel für Asphalte sind Chloroform und Terpentinöl, dann folgen CS₂, CCl₄, Benzol, Toluol usw. Leichtbenzin löst nur die öligen Anteile (Malthene von Richardson); über seine Verwendung zur Ausfällung der „Asphaltene“ s. S. 165 u. 452. Auch Äther löst Asphalte nur selektiv, und zwar sind besonders die schwefelreichen Anteile schwerlöslich. Alkohol löst nur geringe Mengen öliger Anteile. In dünner Schicht dem Licht ausgesetzt, wird Asphalt, besonders syrischer, an den belichteten Stellen in Lösungsmitteln, die ihn vorher lösten, unlöslich bzw. schwerlöslich. Träger der Lichtempfindlichkeit sind die in Äther schwerlöslichen Anteile.

Für die Bestimmung der „löslichen Anteile“ („Bitumen“ oder „Bindemittel“ genannt) werden in der Regel CS₂ oder CHCl₃ benutzt.

IV. Chemische Prüfungen.

1. Bestimmung des Bitumengehaltes und der unlöslichen Stoffe.

Die Bestimmung kann durch direkte erschöpfende Extraktion (kalt oder warm) mit CS_2 oder CHCl_3 , Eindampfen des Extraktes und Wägung des Rückstandes erfolgen; die deutschen Normen sehen aber (in Übereinstimmung mit dem Verfahren der A.S.T.M.) bei verhältnismäßig reinem Asphaltbitumen stattdessen eine indirekte Bestimmung (Wägung der unlöslichen Bestandteile und Subtraktion dieses Gewichts vom Gewicht des Ausgangsmaterials) vor. Nur bei asphalthaltigen Massen, wie Stampfasphalt, Gußasphalt, Mastix u. dgl. wird das extrahierte Bitumen direkt gewogen.

Vorschrift des Deutschen Straßenbau-Verbandes¹:

2 g durch Erhitzen entwässerter, durch ein Drahtsieb von 0,2 mm Maschenweite passierter Asphalt (genau gewogen) werden in einem gewogenen 150-ccm-Erlenmeyerkolben nach und nach mit 100 ccm chemisch reinem CS_2 bzw. CHCl_3 (A.S.T.M.-Vorschrift nur CS_2) versetzt und bis zur völligen Lösung des Asphaltbitumens geschüttelt.

Sind nur kleine Mengen feinverteilter unlöslicher Stoffe zugegen, so läßt man den verschlossenen Kolben 15 min ruhig stehen und dekantiert dann die klare Lösung auf einen gewogenen, mit einer 3 mm dicken Schicht aus langfaserigem Asbest versehenen Goochtiigel (oder ein gewogenes Filter, Schleicher & Schüll, Nr. 597, 12 $\frac{1}{2}$ cm Ø). Dann gibt man zum Rückstand frisches Lösungsmittel, schüttelt wieder gut durch, bringt nun den Rückstand quantitativ auf das Filter und wäscht so lange aus, bis das Lösungsmittel farblos abläuft.

Bei Anwesenheit größerer Mengen feinverteilter unlöslicher Bestandteile, die das Filter verstopfen oder hindurchlaufen könnten, läßt man den Kolben mit der Asphaltilösung zunächst 12 h (nach A.S.T.M.-Vorschrift 48 h) im Dunkeln stehen, damit die ungelösten Anteile sich absetzen können, und dekantiert die Lösung dann nicht unmittelbar auf das Filter, sondern in einen zweiten gewogenen Erlenmeyerkolben, den man nochmals 12 h (A.S.T.M.: 48 h) im Dunkeln stehen läßt. Daneben läßt man den im ersten Kolben befindlichen, erneut mit Lösungsmittel geschüttelten Rückstand gleichfalls 12 h (bzw. 48 h) stehen. Hierauf filtriert man (ohne Anwendung der Saugpumpe!) zuerst die Lösung aus dem zweiten, dann diejenige aus dem ersten Kolben durch den gewogenen Goochtiigel (oder das Papierfilter), ohne die Rückstände auf das Filter zu bringen, und wäscht aus wie oben. Die in den Kolben verbliebenen Rückstände werden nochmals mit Lösungsmittel geschüttelt und zum Absetzen der suspendierten Teile 24 h ins Dunkle gestellt. Dann dekantiert man die Lösungen wieder auf das Filter und wäscht Kolben und Filter erschöpfend mit Lösungsmittel aus, wobei man jedoch die ungelösten Rückstände nach Möglichkeit in den Kolben läßt.

Während der Filtration ist die Temperatur der Flüssigkeit auf 20–25° zu halten. Der ausgewaschene Goochtiigel (bzw. das Papierfilter) mit dem Unlöslichen, beim 2. Verfahren (viel Unlösliches) auch die beiden Erlenmeyerkolben, werden $\frac{1}{2}$ h bei 110° getrocknet und nach Erkalten gewogen.

Das recht langwierige Verfahren kann nach Abraham dadurch abgekürzt werden, daß man eine gewogene Menge (etwa die doppelte Gewichtsmenge des Asphalts) frischgeglühten langfaserigen Asbest mit in den ersten Kolben gibt. Der Asbest verteilt sich zwischen den unlöslichen Stoffen, verhindert diese an der Verstopfung der Filterporen und ermöglicht hierdurch eine schnellere Filtration.

Auf Mineralstoffe, die bei der Filtration etwa durch das Filter laufen oder mit dem Bitumen chemisch verbunden sind, wird in der Vorschrift des Deutschen Straßenbauverbandes keine Rücksicht genommen. Die A.S.T.M. schreibt jedoch vor, einen aliquoten Teil des CS_2 -Extraktes zu veraschen und das Aschengewicht zur Menge der unlöslichen Bestandteile hinzuzurechnen.

¹ 4. Aug., Febr. 1932. S. 5.

Die Menge der unlöslichen organischen Bestandteile ergibt sich annähernd durch Veraschung der gesamten unlöslichen Anteile aus der Differenz der Gewichte vor und nach dem Glühen. Bei Anwesenheit des nicht glühbeständigen Kalksteins würde die Differenz jedoch zu hoch ausfallen. Man zerreibt daher zur genauen Bestimmung die getrockneten und gewogenen gesamten unlöslichen Stoffe und zersetzt genau 2,5 g davon mit HCl. Die abgeschiedene Kieselsäure und die übrigen unlöslich bleibenden Stoffe (Feldspat, Ton, Sand, Kohle) werden auf einem gewogenen Filter von bekanntem Aschengewicht abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, 2 h bei 105° getrocknet und gewogen. Der Filterrückstand, der nun außer den unlöslichen organischen Stoffen keine nicht glühbeständigen Substanzen mehr enthält, wird in einem gewogenen Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Die Gewichtsabnahme entspricht der Menge der unlöslichen organischen Stoffe.

Sollen die ungelösten Stoffe näher untersucht werden, so muß man bei der Bitumenbestimmung von größeren Asphaltmengen (25–50 g) ausgehen.

Bei asphalthaltigen Massen (Stampfasphalt usw.) bestimmt man den Bitumengehalt nach den DIN-Vorschriften 1995 (Ausg. 1929) wie folgt:

10 g der Masse, die so fein zerkleinert ist, daß sie durch ein Sieb von 0,2 mm Maschenweite hindurchfällt, werden im Soxhlet- oder Graefe-Apparat unter Verwendung einer Filterhülse mit doppelt-dichter Einlage mit siedendem CHCl_3 erschöpfend extrahiert. Der bis zur Gewichtskonstanz (2mal je 1 h) bei 100° getrocknete Extrakt enthält in der Regel noch etwas Ton und CaCO_3 . Zur Bestimmung dieser Beimengungen löst man den Extrakt in CHCl_3 und führt ihn quantitativ in einen gewogenen Porzellantiegel über, verdampft das Lösungsmittel und versacht den Rückstand, wobei Ton und CaO zurückbleiben. Die gewogene Asche befeuchtet man mit einigen Tropfen H_2SO_4 , raucht ab, glüht schwach und wägt ab. Diese Wägung ergibt die Menge $\text{Ton} + \text{CaSO}_4$; aus der Differenz der beiden Aschengewichte ist die CaCO_3 -Menge zu berechnen. Abziehen der so gefundenen Menge $\text{Ton} + \text{CaCO}_3$ von dem ursprünglich erhaltenen Extraktgewicht ergibt die Menge des reinen Bindemittels (Asphalt, Teer, Pech).

Nach Hoepfner und Metzger¹ wird durch die Extraktion mit heißem CHCl_3 das Bitumen gegenüber dem in der Mischung wirklich vorhandenen verändert. Sie empfehlen daher eine Extraktion mit kaltem CS_2 :

Ein etwa 16 g Asphalt enthaltendes Asphalt-Mineralgemisch wird bei Zimmertemperatur mit 200 ccm CS_2 behandelt, die Lösung filtriert und der Rückstand mit 20 ccm CS_2 nachgewaschen. Die CS_2 -Lösung läßt man im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten. Hierzu füllt man in einen Vakuumexsiccator von etwa 24 cm Bodendurchmesser 5 cm hoch Schrot ein und stellt einen mit erhöhten Rand versehenen Messingteller von 20 cm Ø, dessen Bodenfläche abgeschliffen ist, genau horizontal auf die Schrotunterlage. Man verteilt nun 60 ccm der bitumenhaltigen Lösung gleichmäßig auf dem Teller und evakuiert den Exsiccator 1½ h lang. Dann zerschneidet man die gebildete Bitumenhaut durch Ritzlinien und evakuiert nochmals ½ h. Darauf erwärmt man den das Bitumen enthaltenden Teller 10–20 min im Trockenschrank auf 70°. Um 240 ccm bitumenhaltiges Filtrat von CS_2 zu befreien, muß man den Vorgang allerdings 4mal wiederholen.

Auch Suida und Mitarbeiter² stellen fest, daß durch die Extraktion mit heißen Lösungsmitteln sowie durch einfaches Abdestillieren der letzteren bei gewöhnlichem Druck unter Luftzutritt eine bedeutende Verhärtung des extrahierten Bitumens gegenüber dem in der Masse (Stampfasphalt, Straßen- decke usw.) enthaltenen eintritt. Da sich durch unsachgemäße Behandlung (Überhitzung) beim Verlegen der Asphaltdecke die Eigenschaften des

¹ Hoepfner u. Metzger: Schweiz. Ztschr. Straßenwes. 16, 172 (1930).

² H. Suida u. W. Janisch: 1. Mitt. d. Neuen Internat. Verb. f. d. Mat.-Prüf. Gruppe C, S. 168 (1930); H. Suida, R. Benigni u. W. Janisch: Asphalt u. Teer 31, 197 (1931); daselbst weitere Literatur zu dieser Frage.

Bitumens, namentlich die Duktilität, wesentlich verschlechtern können (eine geringe Verschlechterung ist unvermeidlich), ist es besonders wichtig, das Bitumen aus der Straßendecke ohne weitere Veränderung seiner Eigenschaften in solcher Menge zu isolieren, daß man nicht nur den Erweichungspunkt und die Penetration, sondern auch die Duktilität bestimmen kann. Hierzu geben Suida und Mitarbeiter verschiedene Verfahren an, von welchen folgendes am zweckmäßigsten erscheint:

Die Extraktion wird in dem periodisch arbeitenden Kaltextraktor, Abb. 173, vorgenommen. Ein Glaszylinder 1 von etwa 65 cm Länge und 60 mm \varnothing ist unten in eine mit Flansch versehene Kupfermanschette 2 eingekittet. Zwischen Glasrohrende und dem dort nach innen vorragenden Flansch der Kupfermanschette ist eine Glassinterplatte 3 miteingekittet. Der Flansch ist durch Schrauben oder durch Schraubenklammern mit einer Kupfermanschette 4 unter Verwendung einer Lederdichtung verbunden. In diese Kupfermanschette ist ein unten zu einem Rohr ausgezogener Glasstutzen 5 eingekittet. Das obere Ende des Glasrohres wird durch einen Stopfen 7 verschlossen und hat ein Überlaufrohr 8. Ein zweiter, in halber Höhe des Rohres angebrachter Überlauf 9 gestattet, am Ende der Extraktion die über dem Gesteinsmaterial stehende Chloroformschicht abzu ziehen. Die grob zerkleinerte Mischung (etwa 1 kg) wird vorsichtig in das Extraktionsrohr 1 eingebracht, welches sie in diesem Zustande fast völlig füllt. Es wird das Rohr erstmals durch Öffnen des Hahnes 10 mit CHCl_3 aus einer Vorratsflasche 12 gefüllt und verschlossen über Nacht stehen gelassen. Dann ist die Mischung zerfallen, und die Mineralbestandteile erfüllen etwa die Hälfte des Rohres. Nunmehr wird durch Öffnen des Hahnes 11 der Vorratsflasche das Steigrohr 6, welches das obere Ende des Extraktionsrohres um etwa 2,5 m überragt, mit CHCl_3 gefüllt; dann öffnet man Hahn 10 und läßt CHCl_3 durch Einstellen des Hahnes 11 tropfenweise kontinuierlich so langsam zufließen, daß durch das aufsteigende CHCl_3 kein Aufwirbeln der feinen Anteile des Mineralgerüsts erfolgt. Der Extrakt fließt ständig durch das Überlaufrohr 8 in eine Flasche ab. Die Extraktionsdauer kann je nach der Feinheit des Füllers unter Umständen bis 72 h betragen. Nach Abfluß von etwa 3 l CHCl_3 aus dem Überlauf 8 ist das Mineralgerüst bitumenfrei gewaschen und zur weiteren Untersuchung bereit.

Die CHCl_3 -Auszüge werden im Vakuum unter CO_2 auf etwa 150 cm eingeeengt, wobei man die Vorlage zur Verringerung der CHCl_3 -Verluste durch Kältemischung kühlt (die besondere, von Suida benutzte Apparatur, die aber natürlich auch anders ausgeführt werden kann, s. Abb. 174). Zur vollständigen Entfernung des Lösungsmittels führt man den dickflüssigen Kolbenrückstand unter Nachspülen mit ganz wenig CHCl_3 möglichst

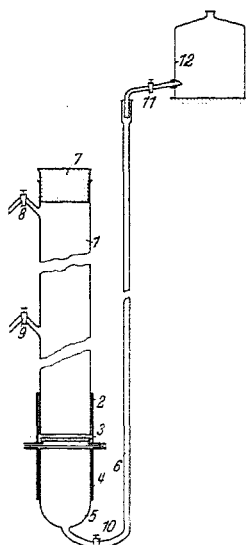


Abb. 173. Kaltextraktor für Asphalt (nach Suida).

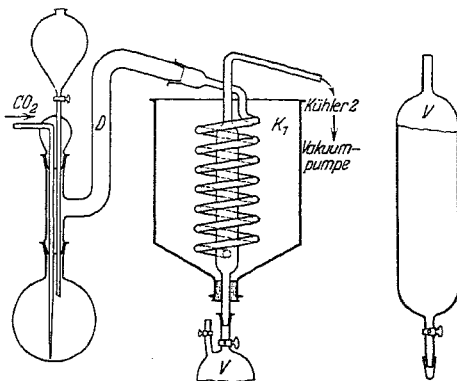


Abb. 174. Vakuum-Verdampfer für die Asphaltilösung (nach Suida).

vollständig in eine etwa 10 cm weite Blechschale über und verdampft das Lösungsmittel durch Ausröhren im CO_2 -Strom in dem Apparat, Abb. 175.

In einen eisernen Tragring 3 ist ein metallener Heizblock 2 eingepaßt, der auf der elektrischen Heizplatte 1 aufliegt. Der Heizblock ist mit Asbest (14) ummantelt und steht unter einer Glasglocke 5, die auf einem die Tragplatte bedeckenden Asbestring 14 ruht. In die Ausbohrung des Heizblockes paßt das emaillierte Rührgefäß 4 knapp hinein; eine Verdrehung des Rührgefäßes verhindern zwei Anschläge. In der zylindrischen Ausbohrung des Heizblockes befindet sich eine senkrechte, halbrunde Kerbe, in die das Thermometer 6 genau hineinpaßt. Das Innenthermometer 7 wird in einem Ständer des Heizblockes befestigt. In die Glocke führt durch ein T-Rohr 9 aus Glas ein elastisch befestigter Metallrührer 8, der durch den Gasverschluß 10 abgedichtet ist. Der Asbestring und der eiserne Unterlagsring haben innerhalb der Glocke eine Bohrung, durch die ein zur Abführung der Chloroformdämpfe dienendes Glasrohr gesteckt ist.

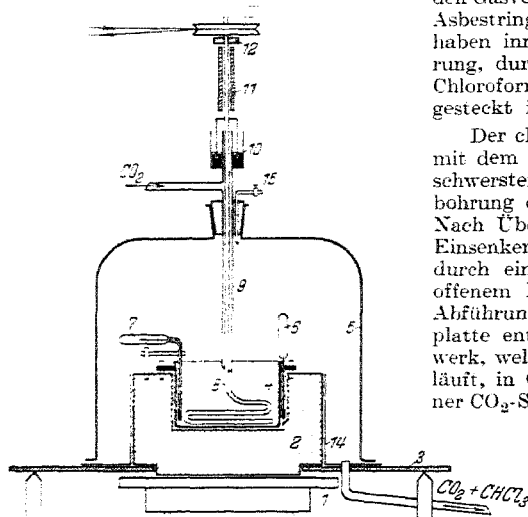


Abb. 175. Apparat zur Trocknung des Bitumens im Kohlendioxidstrom (nach Suida).

für von CO_2 restlos entfernt und der Rückstand ausreichend homogen. Das so gewonnene Bitumen wird für die Untersuchung benutzt.

das Lösungsmittel nicht in der beschriebenen Weise, d. h. bei Luftabschluß und nicht zu hoher Temperatur, entfernt, so ergab sich, wenigstens bei Erdölaspalt¹, eine ganz bedeutende Abnahme der Duktilität (z. B. von > 100 cm auf 38 cm).

Will man — was allerdings selten vorkommt — nur den Bitumengehalt bestimmen, ohne die Mineralstoffe näher zu untersuchen, so zersetzt man nach Prettners² Stampfasphalt und andere kalksteinhaltige Asphaltmischungen mit Salzsäure bei Gegenwart von Äther. Hierdurch bekommt man leicht fast aschefreie Bitumenextrakte.

Etwa 2 g Stampfasphaltnmehl werden mit 15 ccm Äther-Salzsäure (hergestellt durch Sättigen von konz. Salzsäure mit Äther unter Wasserkühlung) in 3 bis 4 Portionen unter ständigem Röhren versetzt, bis das gesamte CaCO_3 zersetzt ist;

¹ Vergleichsversuche über das Verhalten von Naturasphaltbitumen werden von Suida nicht angeführt.

² Prettners: Ztschr. angew. Chem. **33**, 917, 926 (1909).

die Verluste an Äther werden durch mehrfaches Nachfüllen von etwa je 5 ccm Äther ersetzt. Nach 10 min langem Umrühren setzt man 15 ccm Wasser zu und beendet unter stetem Digerieren die Zersetzung. Durch Einspritzen von heißem Wasser und Erwärmen auf dem Dampfbad wird der Äther völlig verjagt; dann wird die wässrige Lösung durch ein Filter abgeseigt. Man wäscht den Kolben und das Filter mit heißem Wasser völlig mineralsäurefrei und trocknet Kolben mit Glasstab sowie Filter $\frac{3}{4}$ h bei 110°. Dann löst man das Bitumen aus dem Kolben in CHCl_3 und filtriert diese Lösung in eine gewogene Glasschale, in der man sie auf dem Wasserbad eindampft und bis zur Gewichtskonstanz je $\frac{1}{4}$ h bei 105° trocknet.

Bei Gegenwart von Teeren und Teerpechen, die auf dem Wasserbad etwas flüchtig sind, muß man die Menge des Bindemittels indirekt bestimmen, indem man zunächst den Wassergehalt der Probe gemäß S. 117 durch Destillation mit Benzin oder Xylol ermittelt und dann 1 g der Probe mit 5 ccm Anilin in einem Schälchen $\frac{1}{2}$ h auf dem Wasserbad erwärmt¹. Die Mischung wird auf einen kleinen Teller aus porösem Porzellan von 65 mm Ø mit erhöhtem Rand gegossen. Sobald alles Anilin eingezogen ist, wird der im Schälchen verbliebene Rest mit 2 ccm Pyridin ebenfalls auf den Teller gebracht und nach Einziehen des Pyridins bei 120–150° getrocknet. Der trockene Rückstand (Kohlenstoff + Mineralstoffe) wird mit einem Holzspatel abgenommen und gewogen. Aus der Differenz zwischen dem Substanzgewicht und demjenigen des anilinunlöslichen Rückstandes einschließlich etwaigen Wassers ergibt sich der Gehalt an Bindemitteln.

Die gewöhnlichen Naturasphalte enthalten 38–99 %, Asphaltite (mit Ausnahme von Grahamit, der bis zu 50 % Mineralstoffe enthalten kann) meistens > 95 %, Erdölaspalte und Braunkohlenteerpeche nahezu 100 %, Steinkohlen-Hochtemperaturteerpeche nur 50–80 % lösliches Bitumen.

Bestimmung des Bitumengehalts in Asphalt emulsionen s. S. 464.

2. Verkokungsrückstand (fixed carbon).

Die Bestimmung wird wie bei Steinkohlenteerpech (S. 572) bzw. Erdölaspalt (S. 417) ausgeführt. Die Größe des Verkokungsrückstandes ist zum Teil für Asphalte (bzw. Asphaltbitumina) recht charakteristisch. Gewöhnliche Asphalte haben 1–25 % fixed carbon (auf aschefreie Ausgangssubstanz bezogen), z. B. Bermudez-Asphalt 13–14 %, Trinidad-Bitumen 11–12 %. Für Asphaltite und asphaltische Pyrobitumina bildet die Menge des fixed carbon nach Abraham geradezu ein Einteilungsprinzip (Tab. 98):

Tabelle 98. Verkokungsrückstände der Asphaltite und asphaltischen Pyrobitumina².

Material	Gilsonit	Glanzpech	Grahamit	Elaterit	Wurtzelit	Albertit	Impsonit
Fixed carbon %	10–20	20–30	30–55	2–5	5–25	25–50	50–90

Bei Teerpechen schwankt die Menge des Verkokungsrückstandes je nach der Härte in weiten Grenzen, z. B. bei Braunkohlenteerpech von 10–40 %, bei den verschiedenen Steinkohlenteerpechen von 10–65 %.

¹ Kraemer u. Spilker: Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. 8, S. 3.

² Nach Abraham: Asphalts and Allied Substances, 3. Aufl., S. 164 u. 195.

3. Charakterisierung des Bitumens durch Zerlegung in verschiedene Bestandteile.

Einteilung in Petrolene, Malthene, Asphaltene und Carbene nach Richardson, sowie Fraktionierung nach Pöhl S. 404—406.

Verfahren von Marcusson¹. Man trennt zunächst nach S. 426/7 die verseifbaren Anteile aus 5 g Bitumen ab. Die in Benzollösung (höchstens 10 ccm) erhaltenen

Tabelle 99. Zusammensetzung von Natur- und Erdölasphalten.

Bitumenart	Freie Asphalt-säuren %	Innere Anhydride der Asphalt-säuren %	Asphal-tene %	Harze %	Unverän- derte ölige Anteile %
Trinidad-Rohasphalt- Bitumen ²	6,4	3,9	37,0	23,0	31,0
Raffin. Bermudez-Asphalt ² .	3,5	2,0	35,3	14,4	39,6
Val de Travers-Asphalt ² . .	7,1	1,3	12,9	33,2	42,2
Mexikanischer Erdölasphalt ³	0,6	Spur	5,8	26,7	65,4
Geblasener Erdölasphalt ³ . .	1,89	0,2	Spur	16,7	80,6

Tabelle 100. Elementaranalysen von einzelnen

Material	Nr.	Herkunft	Asche	Schmelzpunkt des (re- samt bitumens extrahiert mit Chloroform)	Petrolätherlösliches Bitumen													
					in Lösung geblieben (weichharzig, fadenziehend)							beim Stehen in der Kälte wieder ausgefallen (spröde)						
					Menge %	%					Asche %	Menge %	%					Asche %
						C	H	S	N	O			C	H	S	N	O	
Natur- asphalte	1	San Valentino	15	65	40,4	84,9	7,5	5,8	Spur- ren	1,8	0	1,0	78,6	8,8	8,3	Spur- ren	4,3	0
	2	Trinidadepure	40	61	66,5	82,3	10,8	2,3	0	2,6	0	0,3	—	—	—	dgl.	—	—
	3	Trinidad . .	37	82	50,0	82,8	10,2	3,6	0	3,4	0	—	—	—	—	—	—	—
Erdöl- asphalte	1	Galizien . .	0	69	70	87,7	10,4	0,9	0	1,0	0	8,7	88,9	7,2	1,4	Spur- ren	2,5	0
	2	„ . .	0	91	54,1	87,0	10,3	0,7	Spur- ren	2,0	0	4,2	88,0	7,4	1,4	dgl.	3,2	0
	3	„ . .	0,2	43,3	78,9	86,2	10,6	0,5	dgl.	2,7	0,5	3,0	86,6	7,4	1,3	dgl.	4,7	0
	4	Russisch . .	0,2	27	85,5	86,02	11,98	1,48	—	0,52	0	—	—	—	—	—	—	—
	5	„ . .	—	17,8	89,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	6	Deutsch . .	—	24,0	75,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0

unverseifbaren Stoffe werden mit überschüssigem Leichtbenzin versetzt, wodurch die Asphaltene ausgefällt werden. Die Benzinlösung wird nach dem Konzentrieren auf 25 ccm) auf 25 g Fullererde verteilt und diese mit bis 50° siedendem Benzin

¹ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **29**, 346, 349 (1916).

² Nach Marcusson: l. c.

³ Nach Abraham: Asphalts usw., 3. Aufl., S. 756.

im Soxhletapparat extrahiert, wobei das unveränderte Öl in Lösung geht, während die Erdölharze durch Ausziehen der Fullererde mit CHCl_3 gewonnen werden können. Tabelle 99 zeigt die so ermittelte Zusammensetzung einiger Asphalte.

Die öligen Bestandteile (Jodzahl 16—18) von Trinidad- und Bermudaasphalt verhalten sich wie dickflüssige Mineralöle; sie geben zum Teil positive Formolreaktion, enthalten geringe Mengen O-, S- und N-Verbindungen und < 1% Paraffin (vgl. S. 428). Die Harze gleichen den entsprechenden aus Mineralölen erhaltenen Produkten¹; sie haben $d \sim 1$, sind fest, rotbraun bis braunschwarz, in Aceton nur wenig löslich und schmelzen unter 100°. Mit rauchender HNO_3 geben sie bei — 10° hellbraun gefärbte Isonitroverbindungen, beim Erwärmen mit konz. H_2SO_4 auf 100° werden sie in wasserunlösliche Schwefelsäureverbindungen übergeführt; infolge Gehalts an organischen Sulfiden reagieren sie mit Quecksilberbromid in ätherischer Lösung unter Bildung unlöslicher Verbindungen (Probe von Malencović, s. S. 422).

In ähnlicher Weise wie Marcusson zerlegten schon früher Holde und Eickmann² verschiedene Bitumina durch Zusammenschmelzen mit Sand und Tierkohle und fraktionierte Extraktion der gepulverten Masse mit Petroläther, Petroleumbenzin ($d = 0,70$), Benzol und CHCl_3 ; sie stellten dabei zugleich folgende Unterschiede in der Elementarzusammensetzung und sonstigen Eigenschaften der einzelnen Fraktionen fest (vgl. Tabelle 100).

Die ersten Extrakte waren dickkölig bis weichharzig, die letzten harzartig spröde. Die Farbe wurde bei den folgenden Extrakten immer dunkler, der eigenartige Geruch verschwand. Bei den aus Erdölaspalt erhaltenen Auszügen nahm allmählich in der oben genannten Reihenfolge der Extrakte der Sauerstoffgehalt

Lösungsfractionen verschiedener Asphaltbitumina.

Petrolätherunlösliches, benzinlösliches Bitumen (bei 1 ziemlich weich, die übrigen spröde)							Benzinunlösliches, benzollösliches Bitumen (spröde)							Benzolunlösliches, chloroformlösliches Bitumen (spröde)						
Menge %	%					Asche %	Menge %	%					Asche %	Menge %	%					Asche %
	C	H	S	N	O			C	H	S	N	O			C	H	S	N	O	
22,5	81,5	9,6	7,1	Spuren	1,7	0	13,8	79,7	7,6	8,2	Spuren	4,5	0	4,2	76,3	7,6	9,6	0	6,5	0
2,6	81,0	9,8	—	dgl.	—	0,7	27,3	74,7	7,8	7,2	dgl.	10,3	0	3,0	74,7	8,5	7,5	0	9,3	0
3,3	77,0	7,8	4,7	dgl.	5,7	0,9	19,6	80,2	8,5	4,7	dgl.	5,7	0	3,0	80,8	9,1	7,5	0	2,0	0,6
0,7	—	—	—	dgl.	—	—	17,1	90,2	6,3	1,4	dgl.	2,1	0	1,1	88,8	6,0	1,0	0	4,2	0
3,6	86,0	7,4	1,2	dgl.	5,4	0	20,8	88,5	8,4	0,9	—	2,2	0	0,6	89,1	6,1	—	0	4,8	0
1,0	81,8	9,6	—	dgl.	—	0	1,4	85,9	5,9	1,4	dgl.	6,8	—	1,5	87,0	6,0	1,6	0	4,8	0
2,4	—	—	—	—	—	—	9,8	89,31	8,54	0,62	—	1,18	0,35	0,8	—	—	—	—	—	—
1,0	—	—	—	—	—	—	5,5	89,93	7,02	1,09	—	1,15	0,45	0,8	—	—	—	—	—	—
2,0	85,8	8,85	—	—	—	0	12,0	88,15	7,44	—	—	—	0,13	4,6	83,36	5,97	1,71	—	8,1	0,86

auf Kosten des Wasserstoffs zu, während der Kohlenstoffgehalt der einzelnen Auszüge im wesentlichen der gleiche blieb. Bei den Naturasphalten hingegen wuchs der Gehalt an Schwefel und Sauerstoff wesentlich (mit Ausnahme des Sauerstoff-

¹ Holde u. Eickmann: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 148 (1907).

² Holde u. Eickmann: l. c.

gehalten im Chloroformextrakt von Nr. 3), während der Kohlenstoffgehalt sank und die Menge des Wasserstoffs sich nur wenig veränderte. Dieses Verhalten kann unter Umständen zur Unterscheidung von Natur- und Erdölaspalten herangezogen werden.

4. Annähernd quantitative Bestimmung von Steinkohlenteer oder -teerpech und Naturasphalt nebeneinander.

Diese Bestimmung, die bei der Untersuchung von Straßenbaustoffen von großer Bedeutung ist, beruht auf der Sulfonierbarkeit des Steinkohlenteers und -teerpechs (vollständige Überführung in wasserlösliche Sulfosäuren), während Naturasphalt (ebenso Erdölasphalt) nicht sulfonierbar ist. Die ursprüngliche Vorschrift von Marcussen¹, nach welcher die Abscheidung des Bitumens mit CHCl_3 und Äther-Salzsäure erfolgen soll, wurde vom Deutschen Straßenbauverband² für die Untersuchung von Straßenteer in Mischung mit Asphaltbitumen wie folgt modifiziert:

3–4 g Straßenteer werden in einem Erlenmeyerkolben abgewogen und mit etwa der 10fachen Gewichtsmenge CHCl_3 $\frac{1}{4}$ h unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wird vom „freien Kohlenstoff“ abfiltriert und, nach erschöpfendem Auswaschen des Filtrückstandes mit CHCl_3 oder CS_2 , zur Trockne verdampft. Der Extrakt wird nun in dem gleichen Erlenmeyerkolben mit 6–8 ccm (je 2 ccm für 1 g der Einwaage) konz. H_2SO_4 unter beständigem Umrühren mit dem Glasstabe $\frac{3}{4}$ h lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach beendeter Sulfonierung läßt man erkalten, spült die Masse mit Wasser in ein dickwandiges Becherglas und verdünnt mit Wasser auf etwa 500 ccm. Man zerdrückt die gebildeten Klumpen und läßt den Niederschlag mindestens 2 h (besser über Nacht) absitzen. Dann dekantiert man die Lösung auf ein bei 110° getrocknetes, gewogenes einfaches Filter (18 bis 20 cm Ø), bringt nun den Rückstand auf das Filter, dessen Poren man durch heißes Wasser offen hält, und wäscht unter Zerdrücken etwaiger Klumpen mit heißem Wasser aus, bis das Waschwasser gegen Methylorange neutral reagiert. Der Rückstand auf dem Filter wird bei 110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; seine Menge entspricht dem Gehalt der Mischung an Asphaltbitumen. Nach Marcussen sind diese Werte noch um rund 4% zu erhöhen, da Naturasphalt bei Gegenwart von Steinkohlenteerpech zum Teil durch die konz. H_2SO_4 angegriffen wird. Der Deutsche Straßenbauverband gibt hingegen an, daß die unkorrigierten Werte vom wahren Bitumengehalt um –2 bis +5% abweichen, empfiehlt jedoch gleichzeitig, im Laboratorium eine Probemischung aus den benutzten Ausgangsmaterialien (Straßenteer und Asphaltbitumen) herzustellen und wie vorstehend zu analysieren, wodurch die etwa anzubringende Korrektur genauer ermittelt werden kann.

5. Sonstige chemische Prüfungen.

Wassergehalt, Flüchtigkeit und Veränderlichkeit beim Erhitzen, Säurezahl, Verseifungszahl, S-Gehalt, Paraffingehalt usw. werden nach den im Abschnitt „Erdölasphalt“ (S. 417f.) beschriebenen Verfahren bestimmt; auch bezüglich der Auswertung sei auf das dort Gesagte verwiesen.

Die Jodzahl läßt sich bei Asphalten nach keinem der S. 771 angegebenen Verfahren richtig bestimmen, da stets Halogensubstitution und – bei der Titration mit wässriger Thiosulfatlösung oder schon vorher beim Wasserzusatz – durch Hydrolyse Abspaltung von Halogenwasserstoff eintritt³. Auch das für Mineralöle besonders empfohlene Verfahren von Galle⁴ versagt bei Asphalten.

¹ Marcussen: Ztschr. angew. Chem. **26**, 91 (1913).

² Vorschriften, 4. Ausg., 1932. S. 11. ³ H. Pöhl: Petroleum **27**, 817 (1931).

⁴ Galle: Ztschr. angew. Chem. **44**, 474 (1931); s. auch S. 208.

Zur Ausschaltung der Hydrolyse führt Pöll die Jodzahlbestimmung folgendermaßen „trocken“ durch¹:

Die abgewogene Substanz wird in einem mit Glashähnen verschließbaren Claisenkolben mit einer gemessenen Menge einer Br-CCl_4 -Lösung versetzt. Nach einer bestimmten (je nach Art der Substanz verschiedenen) Reaktionszeit werden der Br-Überschuß sowie etwa durch Halogensubstitution entstandener HBr im N_2 -Strom in eine mit 10%iger KJ -Lösung beschickte Peligotröhre übergetrieben und in der vorgelegten Flüssigkeit das durch das Brom ausgeschiedene Jod direkt, der HBr nach Zusatz von KJO_3 mit 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert.

Mittels dieses Verfahrens wies Pöll nach, daß alle von ihm untersuchten Natur- und Erdölaspalte (Trinidad, Selenizza, russische, polnische, mexikanische Erdölaspalte), auch rumänische Pacura und getopte Rohöle aus Venezuela, Boryslaw, Grabownica, Grosny und Pennsylvanien, keinerlei olefinische Doppelbindungen enthielten. Alle, zum Teil sehr beträchtlichen, so bestimmten „scheinbaren“ Jodzahlen (bis 187) waren auf Halogensubstitution zurückzuführen.

V. Technische (mechanische und praktische) Prüfungen asphalthaltiger Massen².

1. Stampf-, Streich- oder Gießbarkeit und Formung.

Für die Formung der Probewürfel, die eine Kantenlänge von 7,07 cm* haben müssen, werden die zur Herstellung eines Würfels erforderlichen Mengen, von Stampfasphalt 700 g, von Sandasphalt, Asphaltfeinbeton und Gußasphalt 800 g, in kleinen Blechschüsseln abgewogen und bei Stampfasphalt im allgemeinen im Wärmeschrank auf 130—140° erhitzt und bei 120° heiß in die eisernen, ebenfalls erhitzten Würfelformen eingestampft. Gußasphalt wird bei 180° heiß in die Form gegossen. Teer enthaltende Massen werden besonders vorsichtig erhitzt und möglichst bei 180° eingestampft. Das Einstampfen geschieht durch Maschinen oder Handstampfer von 12 kg** Gewicht bei 25 cm Fallhöhe. Stampfasphalte werden mit 10 Schlägen, alle anderen stampfbaren künstlichen Asphalte, Teersande und Teerbeton mit 20 Schlägen geformt.

2. Volumengewicht der durch Stampfen und Gießen geformten Masse.

$$\text{Annäherungswert} = \frac{\text{Gewicht des geformten Körpers}}{\text{Volumeninhalt (353,393 ccm)}}$$

Genauer ist es, den wahren Volumeninhalt der Körper nach der Wasseraufnahme durch Ermittlung des Auftriebes in Wasser zu bestimmen (s. unter 4).

3. Spezifisches Gewicht.

Etwa 100 g Masse werden so weit zerkleinert, daß sie durch ein Sieb von 0,2 mm leichter Maschenweite hindurchgehen. Hiervon wägt man 40 g in einem geeichten 50-cm-Kölbchen ab und ermittelt durch Zulaufenlassen von Wasser aus der

¹ Pöll: l. c.; vgl. auch H. M. Buckwalter u. E. C. Wagner: Journ. Amer. chem. Soc. 52, 5241 (1930).

² DIN 1995, Ausg. 1929, Teil II. Von einer Wiedergabe der dort gegebenen Vorschriften für die Prüfung und Lieferung der Mineralmassen muß hier abgesehen werden; vgl. hierzu Berl-Lunge: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 4, S. 964.

* Neufestsetzung (früher 7,09 cm). ** Neufestsetzung (früher 14 kg).

Erdmenger-Mannschen Bürette bei 15° das von diesen 40 g eingenommene Volumen. Das Gewicht der Masse, geteilt durch den ermittelten Volumeninhalt, ergibt das spez. Gew. Bei vollkommen dichten, Wasser nicht aufnehmenden Massen ist das Volumengewicht gleich dem spez. Gew.

4. Wasseraufnahme und Hohlräume der gestampften, gegossenen oder gewalzten Masse.

Die Wasseraufnahme wird bestimmt an den Probekörpern (s. unter 1) und an Durchschnittsstücken, die aus der Straßendecke herausgeschlagen werden. Nach Feststellung des Trockengewichtes bringt man den Körper unter destilliertes Wasser, das sich innerhalb eines Vakuumexsiccators befindet. In diesem erzeugt man 3 h lang ein möglichst hohes Vakuum, um sämtliche Porenluft zu entfernen. Nach Herstellung des Atmosphärendrucks dringt das Wasser in die luftleeren Poren der Massen bis zur völligen Sättigung ein. Nach 2std. Lagerung in Wasser werden die Probekörper abgetrocknet und gewogen. Nach der Wägung wird ihr Auftrieb in Wasser von 15° ermittelt, indem man sie in ein Drahtgitter von bekanntem Auftrieb einlegt und unter Wasser taucht; das Wasser ist in einem Gefäß auf einer Waage ins Gleichgewicht gebracht. Das Gewicht, welches zur Herstellung des Gleichgewichts auf die andere Waagschale aufgelegt werden muß, ist der Auftrieb, der dem Volumengewicht bei 15° entspricht. Aus dem Gewicht vor und nach der Wasseraufnahme errechnet man die aufgenommene Wassermenge in Gew.-%. Aus dem Trockengewicht und dem Auftrieb findet man das Volumengewicht und durch Multiplikation des Volumengewichtes mit der Wasseraufnahme in Gew.-% die Wasseraufnahme in Vol.-%, d. h. die Hohlräume in 100 ccm der Masse.

5. Quellung.

Diese ist gleich der Vermehrung des ursprünglichen Volumengewichtes durch Wasseraufnahme in Körpern, die nicht völlig dicht und hohlraumfrei sind. Die Quellung wird dadurch an der geformten Masse ermittelt, daß man sie nach der Wasseraufnahme (s. unter 4) 28 Tage lang in Wasser bei Zimmertemperatur lagern läßt, abtrocknet, wägt und den Auftrieb (s. unter 4) nochmals feststellt. Der Unterschied zwischen dem so festgestellten Auftrieb und dem zuerst gefundenen ist die Quellung, die auf 100 ccm umzurechnen und in Vol.-% anzugeben ist. Die Quellung entspricht fast genau der in den 28 Tagen erfolgten Mehraufnahme an Wasser.

6. Druckfestigkeit vor der Wasserlagerung.

Die Probekörper (s. unter 1) werden 24 h bei 22,5° gelagert und unter Messung des hierzu erforderlichen Druckes unter einer Presse zerdrückt. Der Druck muß stets senkrecht zur Einstampf- oder Einfüllrichtung wirken.

7. Druckfestigkeit nach der Wasserlagerung.

Der nach 1. hergestellte und nach 4. und 5. geprüfte Körper wird nach 24std. Lagern innerhalb des Thermostaten in Wasser von 22,5° unter die Presse gebracht und genau in der gleichen Weise (s. unter 6) auf Druckfestigkeit geprüft. Der Abfall der Druckfestigkeit infolge der Wasserlagerung wird in Prozenten der ursprünglichen Druckfestigkeit angegeben. Bei Gußasphalt ist auch die Druckfestigkeit bei 40° festzustellen.

8. Wasserdurchlässigkeit.

Zur Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit werden mittels geeigneter Formen 4 cm hohe zylindrische Versuchskörper (analog wie unter 1) hergestellt. Stampf- und Walzasphalt werden 1 h lang unter 0,3 kg/qcm, Gußasphalt je 1 h unter 0,3,

1, 2, 3 und 4 kg/qcm Wasserdruk gehalten. Nach Verlauf von je 1 h wird die hindurchgetretene Wassermenge, die man in einem gläsernen gewogenen Untersatz auffängt, ermittelt.

9. Abnutzung beim Schleifversuch.

2 gewogene Probewürfel von 22,5⁰ (Herstellung s. unter 1) werden auf einer Maschine¹ gleichzeitig auf Abschleifwiderstand geprüft. Der gesamte Schleifweg beträgt 200 m ohne jede Belastung. Auf 100 m Schleifweg werden 66 g Schmirgel Nr. 80 benutzt. Abnutzung = Gewichtsverlust des Würfels für 1000 m Schleifweg in g und cem für 50 qcm Fläche.

10. Abnutzung unter dem Sandstrahlgebläse.

2 gewogene Probewürfel von 22,5⁰ (Herstellung s. unter 1) werden auf dem mit 3 kg/qcm Druckluft oder Dampf arbeitenden Sandstrahlgebläse² 2 min lang unter ständiger Drehung dem Sandstrahlgebläse ausgesetzt. Abnutzung = Gewichtsverlust des Würfels in g und cem auf 28 qcm Fläche. Als Gebläsesand wird Sand I und II benutzt³.

11. Verhalten unter Eindruckbelastung (Eindrucktiefe).

1 Würfel von 22,5⁰ (Herstellung s. unter 1) wird mit einem Stempel von kreisrunder, genau 1 qcm großer Fläche unter einem Druck von 52,5 kg 5 h lang gehalten. Die Belastung muß genau in der Mitte einer Würfelfläche senkrecht zur Einstamp- oder Einförmrichtung wirken. Gemessen wird die in 5 h entstehende Vertiefung, die in Millimetern (auf 0,1 mm genau) anzugeben ist. Porige Stampfasphalte, die bei der Prüfung zerbrechen, werden unter Vermerken des Bruchs bei Vollbelastung mit halber Belastung geprüft. Bei Guß- und Stampfasphalten kann die Prüfung außerdem bei 40⁰ ausgeführt werden.

12. Gießbarkeit.

Die Prüfung ist wichtig für Pflaster- und Tonrohrausgußmassen. 1 kg der Masse wird in einem Blechgefäß in einem Heißluftbad flüssig gemacht, unter Feststellung der Temperatur gut durchgerührt und in eine 5 mm breite, von 2 auf Sand dicht aneinander gestellten Pflastersteinen gebildete Fuge eingegossen. Die Gießbarkeit ist befriedigend, wenn sich die Fuge bequem mit der Masse ausfüllen läßt, unbefriedigend, wenn die Masse, selbst nach stärkerer Erhitzung, die bequeme Fugenfüllung nicht gestattet.

13. Entmischung in heißem Zustande.

Etwa 1 kg Masse wird in einer 12 cm hohen und 10 cm breiten Blechbüchse im Heißluftbade auf die Temperatur erhitzt (meist 100—120⁰), bei der sie gut flüssig und leicht gießbar ist. Nach gutem Umrühren wird die Masse 30 min bei dieser Temperatur flüssig erhalten. Durch Tasten mit einem Holzspatel stellt man fest, ob schwere Mineralmassen sich am Boden angesammelt haben. Die überstehende flüssige Masse wird abgegossen, Asphalt oder Teer vom Rückstand abgelöst und die Korngröße der abgeschiedenen Mineralmasse festgestellt. Starkes Absetzen gilt als Entmischung der Masse.

¹ Maschine nach Amsler, Laffon und Sohn, Bezugsquelle: Amsler u. Co., Schaffhausen, oder Böhmesche Schleifmaschine, Bezugsquelle: O. A. Richter, Dresden-A 1, Güterbahnhofstr. 8.

² Bauart Gutmann-Ottensen.

³ Bezugsquelle: Henneberg u. Co., Freienwalde (Oder).

14. Verhalten bei 0° unter Schlag.

Aus der Masse werden nach mäßigem Erwärmen Würfel von 4 cm Kantenlänge geformt. 3 davon werden in eine Mischung von Wasser und Eis gelegt und nach 2std. Abkühlung auf 0° mit einem kleinen Hammer zertrümmert. Beim Zerfall in grobe Stücke ist die Kältebeständigkeit befriedigend; werden hingegen viele kleine Splitter und fein- und grobkörniges Pulver erhalten, so ist die Masse in der Kälte nicht genügend geschmeidig.

15. Wurzelfestigkeit.

Etwa 1 cm starke kreisrunde Platten der Massen werden innerhalb eines großen irdenen Blumentopfes in Humus und Pferdedung enthaltende Erde eingelegt. Die unter der Platte befindliche 10 cm starke Erdschicht wird feucht gehalten, während auf die obere, ebenfalls 10 cm starke Erdschicht Seradella oder Luzerne gesät wird. Nach 4—6wöchiger Pflege in einem Warmhaus wird festgestellt, ob Wurzeln durch die Platte gedrungen sind. Das Hindurchwachsen von Wurzeln, selbst ganz kleiner Haarwurzeln, und auch eine größere oder geringere Eindruckstiefe zeigen an, daß die Masse nicht wurzelfest ist.

16. Widerstand gegen chemische Einflüsse.

Mit der zu prüfenden Masse für Schutzanstriche streicht man trockene Kalkstein- oder Zementmörtelwürfel an und lagert sie nach dem Trocknen in 5%iger HCl, H₂SO₄, HNO₃, NH₃, NaOH und Na₂CO₃. Sie dürfen nach 5 Tagen keinerlei Erscheinungen zeigen, die auf einen Angriff durch die Chemikalien schließen lassen. Ausgußmassen sowie Gußasphalt prüft man in gleicher Weise an den Probekörpern (Herstellung s. unter 1).

17. Versprödung.

Schutzanstriche streicht man zweimal im Abstand von je 3 Tagen auf 5 cm breite und 20 cm lange Zinkbleche auf und bringt die Bleche nach 3tägigem Trocknen des zweiten Anstriches für 1 h in ein Heißluftbad von 100°. Die so erhitzten Proben werden mit unerhitzten Probeblechen durch Biegen um einen zylindrischen Dorn von 5 mm Ø darauf geprüft und verglichen, ob der Schutzanstrich verhärtet oder versprödet ist. Das Biegen der Bleche darf kein Reißen, Brechen oder Abspringen, weder des erhitzten noch des unerhitzten Anstriches, zur Folge haben.

Bei Schutzpappen und Asphaltfilzplatten schneidet man ein genau quadratisches Stück von 10 cm Kantenlänge = 100 qcm Fläche mit Hilfe eines entsprechend bemessenen Eisenklotzes heraus und prüft durch Biegen um einen zylindrischen Dorn von 3 cm Ø, ob die Masse versprödet oder verhärtet ist. Risse dürfen dabei nicht entstehen.

18. Verdunstungsverlust.

Quadratische Stücke von 10 cm Kantenlänge von Schutzpappen, Asphaltfilzpappen oder Dachpappen werden nach genauer Wägung in einem Wassertrockenschrank 5 h lang auf 50° erhitzt. Nach dem Erkalten an der Luft wird durch Wägung der Gewichtsverlust festgestellt, der in g für 100 qcm der Masse angegeben wird. Anschließend wird die Versprödung durch Biegen über einen Dorn von 3 cm Ø festgestellt.

19. Quadratmetergewicht im getränkten und ungetränkten Zustande.

a) Das Quadratmetergewicht der fertig getränkten Schutzpappen und -filze und der Dachpappen wird durch Wägung eines möglichst großen Stückes, etwa

$\frac{1}{2}$ oder 1 gm, bestimmt. Bei kleineren Mengen schneidet man (s. unter 17) genau 100 qcm heraus, wägt und multipliziert das Gewicht mit 100.

b) Zur Ermittlung des Quadratmetergewichtes der für die Schutz- oder Dachpappe benutzten Rohpappeneinlage wird eine 100 qcm große Probe der Dachpappe gewogen und in einem Kolben mit etwa 300 ccm Steinkohlenteerschweröl auf dem Wasserbade 1 h erwärmt. Die Lösung wird durch ein Filter gegossen und der Rückstand in gleicher Weise nochmals behandelt. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird mit Chloroform oder Benzol erschöpfend extrahiert, die zurückbleibende Pappe vom Sand getrennt und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Das ermittelte Rohpappengewicht $\times 100$ ergibt unter Vernachlässigung des freien Kohlenstoffs das Quadratmetergewicht der Rohpappeneinlage.

c) Bei der Bestimmung des Gehaltes an Tränkmasse wird, wie beschrieben, das Gewicht der Rohpappeneinlage bestimmt und dann der Sand aus der Extraktionshülse und dem Filter vereinigt, im Tiegel gegläht und gewogen. Das Gewicht der Probe, vermindert um die Summe aus Rohpappen- und Sandgewicht, ergibt das Gewicht der Tränkmasse.

20. Dicke mit und ohne Tränkung.

Die Messung der Dicke von Schutz- und Dachpappen erfolgt durch eine mit einer Mikrometerschraube versehene Schraubenlehre, deren Tastflächen tellerartig zur Messung über eine größere Fläche erweitert sind.

21. Zugfestigkeit.

Stampf-, Sand-, Gußasphalt und Ausgußmassen werden in Zugformen¹ eingeformt und nach 24std. Lagerung bei 22,5° mit einem Zerreißgerät zerrissen. Zweckmäßig mißt man die dabei auftretende Dehnung.

Bei Schutz- und Dachpappen benutzt man je 3 in der Längs- und Querrichtung aus jeder Proberolle herausgeschnittene Proben von 50 cm Länge und 5 cm Breite. Sie werden bei Zimmertemperatur und 65% Luftfeuchtigkeit bei 20 cm Einspannlänge zerrissen. Ermittelt werden die Dehnung der Probe und die ganze Einspannlänge.

VI. Deutsche Normen für Asphaltbitumina² und für Asphalt enthaltende Massen³.

1. Asphaltbitumen.

Der Asphalt muß entweder Natur- oder Erdölasphalt sein. Es werden 5 Sorten von verschiedenen Erweichungspunkten und verschiedener Härte unterschieden; für alle gemeinsam gelten folgende Vorschriften: $d_{25} > 1,0$, Tropfpunkt mindestens 18° über Erweichungspunkt K.-S., Asche höchstens 0,5%⁴, Löslichkeit in CS₂ oder CHCl₃ mindestens 99,0%⁵, Paraffingehalt höchstens 2,0%, Gewichtsverlust bei 5std. Erhitzung auf 163° höchstens 2,0% (bei Bitumen I 2,5%); nach der Erhitzung dürfen Penetration und Duktilität um höchstens 60% (bei Bitumen I bei 15°, bei den übrigen bei 25°) abnehmen, der Erweichungspunkt K.-S. darf

¹ Über die Zugformen und das Zerreißgerät vgl. Deutsche Zementnormenprüfung sowie Berl.-Lunge: Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 3, S. 274, 374, 1932.

² Deutscher Straßenbauverband, Vorschriften für die Beschaffenheit usw. von bituminösen Bindemitteln im Straßenbau, 4. Ausg., 1932.

³ DIN 1996, Ausg. 1929.

⁴ Bitumina, deren Aschengehalt höher ist, können mit besonderen Angaben angeboten werden.

⁵ Trinidadasphalt als Zusatz zum Straßenteer darf nicht unter 56 Gew.-% lösliches Asphaltbitumen und nicht über 37 Gew.-% Mineralstoffe (Asche) enthalten.

um höchstens 10° steigen. Außerdem gelten die nachstehenden, für die einzelnen Bitumensorten verschiedenen Anforderungen:

Tabelle 101. Vorschriften für die Beschaffenheit verschiedener Asphaltbitumina.

Bitumensorte	I	II	III	IV	V
Erweichungspunkt K.-S. . . °C	16—24	25—30	31—35	36—40	41—45
Dgl. Ring und Kugel . . . °C	27—37	38—44	45—49	50—54	55—58
Brechpunkt n. Fraaß nicht über °C	—20	—15	—10	—8	—6
Dgl. n. 5std. Erhitzung auf 163°	—15	—10	—8	—6	—5
Penetration bei 25° (Bitumen I bei 15°) Penetrometergrade	170—75	210—150	150—80	80—50	50—30
Duktilität bei 25° (Bitumen I bei 15°) . . . mindestens cm	100	100	100	100	50

Die je nach Verwendungszweck wechselnden sonstigen Anforderungen an den Asphalt s. unter 2.

2. Asphaltbitumen oder Teer enthaltende Massen¹.

a) Natürliche Stampfasphaltmasse einschließlich des deutschen Stampfasphaltes.

Gehalt an Löslichem: Zwischen 7,5 und 12%, bei Siziler Asphalten nicht < 9%, an organisch Unlöslichem < 1,6%, an Ton < 5%, an Gips < 0,8%, an Pyrit < 0,5%, an Sand < 2%; Erweichungspunkt K.-S. > 28°; Tropfpunkt > 50°, Erstarrungspunkt < -10°, Fadenlänge beim Tropfpunkt > 18 cm, Penetration bei 25°: zwischen 20 und 200°, Teergehalt 0, d_{15} des eingestampften Asphaltes = 1,7—2,2, Druckfestigkeitsabfall durch Wasserlagerung < 65%; Quellung durch Wasserlagerung < 5 Vol.-%, Wasseraufnahme im Vakuum < 14 Gew.-% und < 25 Vol.-%, Wasserdurchlässigkeit bei 0,3 at: < 500 g/h, Penetration bei 22,5° unter 52,5 kg/qcm Belastung in 5 h: Das Material soll mindestens kurze Zeit den Stempel tragen und, ohne sofort zu zerbersten, den Stempel eindringen lassen

b) Künstlicher Stampfasphalt.

Besteht wie der natürliche Stampfasphalt aus Kalkstein und Asphalt. Der benutzte Kalksteinfelsen muß Ton < 5%, Sand < 5%, Gips < 0,5%, Hohlräume < 5 Vol.-% besitzen. Der Asphalt darf keinen Trinidadasphalt enthalten, sondern nur gut knetbaren Erdölaspfalt vom Erweichungspunkt K.-S. zwischen 35° und 45°; sonst muß er den Vorschriften unter I. genügen. Der bei 140° eingestampfte künstliche Stampfasphalt muß besitzen: Druckfestigkeit bei 22,5° > 30 kg/qcm, nach 2stägiger Wasserlagerung Druckfestigkeitsabfall < 65%; Quellung < 5 Vol.-%; Hohlräume < 15 Vol.-%; Wasserdurchlässigkeit bei 0,3 at < 100 g/h, d_{15} > 2,0; Penetration bei 22,5° unter 52,5 kg/qcm in 5 h: < 5 mm, Zerstörung darf nicht eintreten.

c) Sandasphalt (Teersandpflaster),

aus einem feinkörnigen Gemisch von Sand, Steinstaub und Asphalt (oder Teer) bestehend. Gehalt an Löslichem (Asphaltbitumen) 9—12%, je nach den Hohlräumen der eingerüttelten Mineralmasse, wobei ein Bitumenüberschuß zu vermeiden ist; Unlösliches organischer Natur < 1,6%, Erweichungspunkt K.-S. 38—50°, Erstarrungspunkt < -10°; Fadenlänge beim Tropfpunkt > 18 cm, Spanne zwischen Erweichungspunkt K.-S. und Tropfpunkt > 18°; Penetration bei

¹ Bezüglich der Vorschriften für die Mineralstoffe selbst muß auf die Normen verwiesen werden.

25° 30—60°, kann auf 120° steigen, Duktilität > 30 cm; sonst muß das Asphaltbitumen den Vorschriften unter 1. genügen. Der verwendete Sand darf nicht $> 1\%$ Ton und $> 0,2\%$ Kohle enthalten. Die fertig gewalzte Decklage muß haben: $d_{15} > 2,0$, Druckfestigkeit > 30 kg/qcm, Druckfestigkeitsabfall nach 28 Tagen Wasserlagerung: möglichst 0, unbedingt $< 20\%$, Wasseraufnahme bei 3std. Vakuumeinwirkung < 3 Vol.-%, Quellung < 2 Vol.-%, Wasserdurchlässigkeit = 0, Penetration bei 22,5° unter 52,5 kg/qcm in 5 h < 10 mm; Zerstörung darf nicht eintreten.

Von Teersandpflaster ist das gleiche zu fordern wie vom Sandasphalt (Teer: Erweichungspunkt K.-S. $> 25^\circ$, Erstarrungspunkt $< -5^\circ$).

d) Asphaltbeton (grob und fein) und Teerbeton.

Asphaltbeton besteht aus dichtem, hohlraumarmem Gemisch von Feinschlag, Steinsplitt, Steingrus, Sand und Steinstaub mit Asphalt. Asphaltgrobbeton: Asphaltgehalt 5—8%. Das Asphaltbitumen soll Erweichungspunkt K.-S. 35—50° zeigen, im übrigen den Vorschriften unter 1. genügen. Die fertig gewalzte Masse muß besitzen: d_{15} etwa 2,5, Druckfestigkeit > 30 kg/qcm, Wasseraufnahme < 2 Gew.-% bzw. < 5 Vol.-%. — Asphaltfeinbeton: Asphaltgehalt 7—9%. Das Asphaltbitumen soll besitzen: Erweichungspunkt K.-S. 38—50°, Penetration bei 25°: 30—70°, sonst den Vorschriften unter 1. genügen. Die eingewalzte oder eingestampfte Masse muß besitzen: $d_{15} > 2,2$, Druckfestigkeit > 30 kg/qcm, Druckfestigkeitsabfall nach 28 Tagen Wasserlagerung möglichst 0, unbedingt $< 20\%$, Quellung nach 28 Tagen Wasserlagerung < 1 Vol.-%, Wasseraufnahme < 3 Vol.-%, Wasserdurchlässigkeit 0. Penetration unter 52,5 kg/qcm Stempellast in 5 h < 10 mm, ohne Zerstörung des Probekörpers. — Bei Teerbeton muß der Teer zwischen $+40^\circ$ und -5° knetbar sein und Tropfpunkt $> 45^\circ$, Erweichungspunkt K.-S. $> 25^\circ$, Erstarrungspunkt $< -5^\circ$ zeigen.

e) Steinschlagasphalt (Asphalt-Mischmakadam).

Steinschlagasphalt besteht aus Steinschlag, Steinsplitt mit oder ohne Steingrus und Sand, heiß mit Asphalt gemischt. Der benutzte Asphalt muß Erweichungspunkt K.-S. 40—50°, Penetration 50—80° besitzen und sonst den Bedingungen unter 1. genügen.

f) Asphalttränkmakadam.

Ein Gemisch von Mittel- und Kleinschlag wird trocken aufgewalzt und mit auf 180° erhitztem Asphalt (7—12 l je qm) ausgegossen. Das Asphaltbitumen muß Erweichungspunkt K.-S. 28—35°, Penetration 60—150° besitzen, sonst den Vorschriften unter 1. genügen.

g) Guß- bzw. Hartgußasphalt.

Besteht aus einem Gemisch von gemahlenem Asphaltkalkstein oder Kalkstein mit Asphalt einerseits und Kiessand und Steingrus andererseits. Der Asphalt soll Erdöl- oder gefluxter Naturasphalt sein, und sein Bitumen soll den Vorschriften unter 1. genügen. Bei Gußasphalt im besonderen Erweichungspunkt K.-S. des Asphaltbitumens $> 38^\circ$ und $< 75^\circ$, Erstarrungspunkt $< -10^\circ$, Menge des Bitumens 8—12%, muß die Hohlraummenge der Mineralmasse um höchstens 3—4 Vol.-% übersteigen. Der fertige Gußasphalt muß besitzen: $d_{15} = 2,2—2,45$, Druckfestigkeit bei 22,5° > 40 kg/qcm, Druckfestigkeitsabfall nach 28tägiger Wasserlagerung $< 10\%$, Quellung 0 Vol.-%, Wasseraufnahme = 0%, Wasserdurchlässigkeit bei 4 at Wasserdruck = 0 g. Penetration bei einer Stempellast von 52,5 kg/qcm < 10 mm ohne Zerstörung des Probekörpers.

h) Asphaltgoudron I.

Besteht aus Mischung von harten und weichen Natur- oder Erdölaspalten und dient für die Herstellung von Mastix bzw. von Gußasphalt. Mineralstoffe nicht $> 30\%$ des Goudrons. Teer = 0. Unlösliches Organisches nicht $> 12\%$. Das Asphaltbitumen muß den Vorschriften unter 1. genügen, Erweichungspunkt K.-S. $> 38^\circ$.

i) Asphaltgoudron II.

Besteht aus Mischungen von harten Natur- oder Erdölasphalten mit Erdölrückständen. Mineralstoffe nicht $> 30\%$ des Goudrons. Teer = 0. Unlösliches Organisches nicht $> 12\%$. Das Asphaltbitumen muß den Vorschriften unter 1. genügen.

k) Teergoudron.

Ist präparierter Steinkohlen- oder Braunkohlenteer¹ mit oder ohne Zusatz von Asphalten oder Pechen aller Art. Enthält höchstens 1% Mineralstoffe (kein künstlicher Zusatz!) und $24 \text{ Gew.}\%$ xylolunlösliche organische Stoffe, $< 3\%$ Naphthalin, $< 3\%$ Phenole und $< 1\%$ Wasser. Erweichungspunkt $> +25^{\circ}$, Erstarrungspunkt $< -5^{\circ}$, Fadenlänge beim Tropfpunkt $> 12 \text{ cm}$. Muß gleichmäßig glatt, nicht körnig sein, darf nicht ölig abfärben.

l) Asphaltmastix.

Besteht aus einem Gemisch von gemahlenem Asphaltkalkstein oder Kalkstein mit Asphaltgoudron I oder II. Mineralische Stoffe nicht $> 85\%$ des Mastix. Asphaltbitumen nicht $< 15\%$, davon nicht $> \frac{1}{10}$ unlösliche organische Stoffe. Teer = 0. Asphaltbitumen: Erweichungspunkt K.-S. $> 38^{\circ}$ und $< 60^{\circ}$, sonst muß es den Vorschriften unter 1. genügen.

m) Teermastix.

Ist ein Gemisch von mindestens 20% Steinkohlenteer-Goudron (Bedingungen s. unter k) und höchstens 80% zementfein gemahlenen Mineralstoffen (Kalkstein, Mergel, Kieselgur usw.).

n) Pflasterausgußmasse.

Besteht aus einem Gemisch von Asphalt oder Teer und Mineralstoffen, wie kohlen-saurem Kalk, Mergel, Infusorienerde, Braunkohlenasche. Mineralstoffe $30-50\%$ der Masse, von Zementfeinheit. Bei Verwendung von Teer: Erweichungspunkt der Masse K.-S. $> 30^{\circ}$, Erstarrungspunkt der Masse $< +5^{\circ}$. Das Material muß sich bei $100-120^{\circ}$ gut flüssig in eine 5 mm breite Steinfuge eingießen lassen, ihr Fließvermögen bei 45° (s. S. 414) nicht $> 50 \text{ mm}$ betragen. Keine Entmischung bei $100-120^{\circ}$ innerhalb 30 min . Beim Zerschlagen bei 0° darf die Masse nicht splintern oder zu Pulver zerfallen.

o) Tonrohrausgußmasse.

Besteht aus einem Gemisch von hochsiedende Phenole enthaltendem Asphalt oder Pech mit Mineralstoffen wie Schamottemehl, Infusorienerde, feinstem Quarzmehl oder Braunkohlenasche. Mineralstoffe $30-60\%$ der Masse, von Zementfeinheit. Erweichungspunkt K.-S. der Masse $\geq 40^{\circ}$, Erstarrungspunkt $< -5^{\circ}$, bei Asphalt $< -10^{\circ}$. Die Masse muß sich bei $100-150^{\circ}$ ausgießen lassen. Keine Entmischung bei 100° innerhalb 30 min . Ihr Fließvermögen bei 45° (s. S. 414) darf nur einige Millimeter betragen. Beim Zerschlagen bei 0° dürfen sich keine Splitterchen und kein Pulver bilden.

p) Anstriche für Mauern, Beton und Eisen zur Erschwerung des Eindringens von Feuchtigkeit und von schädlich einwirkenden gelösten Säuren, Salzen oder Gasen.

Bestehen aus Auflösungen von Asphalten, auch Teeren verschiedener Art in organischen Lösungsmitteln, wie Benzol, Lösungsbenzol, Schwerbenzin usw. Die Masse muß streichbar sein und beim einmaligen Auftragen gut decken. Sie

¹ „Präparierter Teer“ ist ein durch Verdünnen von Hartpech mit schweren Teerölen erweichtes bzw. verflüssigtes Produkt (englisch „cut-back coal-tar pitch“); vgl. S. 583.

muß gegenüber chemischen Angriffen und gegen Versprödung indifferent sein. Etwa benutzter Asphalt muß den unter 1. angegebenen Vorschriften genügen. Anstriche für Reinwasserbehälter dürfen nach dreitägigem Auftrocknen keinerlei Geruchs- oder Geschmacksstoffe an Wasser abgeben, müssen daher frei sein von Rohbenzol, Lösungsbenzol und Phenol. Pastenförmige Anstrichmassen sollen mit Asbest vermengt sein und dürfen sich nicht entmischen. Nach 72 h müssen sie abgetrocknet sein, nicht mehr kleben und gegen chemische Angriffe und Versprödung unempfindlich bleiben.

q) Wasserabweisende Schutzplatten gegen aufsteigende Feuchtigkeit.

Bestehen aus Pappen oder Filzen, die mit destilliertem oder präpariertem Teer¹ oder Natur- oder Erdölasphalt getränkt, beiderseits überzogen und mit Sand bzw. Kies bestreut sind. — Die Platten müssen die Biegeprobe vor und nach dem Erhitzen auf 50° bestehen. Verdunstungsverlust von 100 qcm der fertigen Schutzplatte, 5 h auf 50° erhitzt, nicht > 0,4 g. Bei Verwendung von Teer: Erweichungspunkt K.-S. > 30°, Erstarrungspunkt < + 5°; von Asphalten: Erweichungspunkt K.-S. nicht < 40°, Erstarrungspunkt < — 10°. Ein aus den Platten geformtes Kästchen muß, 3 cm hoch mit Wasser angefüllt, 3 Tage lang undurchlässig bleiben.

r) Wasserdruck haltende Schutzpappen (Isolierungen) für Bauwerke im Schichten- und Grundwasser sowie die dazugehörigen Klebmassen.

Als Träger der Isolierungen sind 833er, 625er oder 500er Wollfilzpappen² zu verwenden, evtl. auch schwerer Asphaltfilz von 3,5—4 mm. Die Rohpappen haben den Normen für die Lieferung von Rohpappen zu entsprechen³, sie sind mit Teer oder Asphalt oder einem Gemisch beider vollkommen zu imprägnieren. Die imprägnierten Pappen haben die Versprödungs- und Biegeprobe zu bestehen. Verdunstungsverlust in 5 h bei 50° < 0,4 g für 100 qcm Pappe, Wasseraufnahme bei nackter oder einseitig belegter Pappe in 24 h < 5 g/qdm, bei beiderseitig belegter Pappe < 3 g/qdm. Die beste Klebmasse besteht aus Natur- und Erdölasphalt, homogene Asphalt-Teermischungen sind nur dort verwendbar, wo Luftzutritt unterbunden ist. Erweichungspunkt K.-S. > 40°, Erstarrungspunkt bei Asphalt < — 10°, bei Asphalt-Teermischungen < + 5°. Eine einlagige Isolierung muß 1 kg/qcm, eine zweilagige auch 2 kg/qcm und eine dreilagige 3 kg/qcm Wasserdruck 1 h lang widerstehen, ohne Wasser durchzulassen.

s) Dachpappen (Teerdachpappen).

Sind mit Tränkmasse durchtränkte und beiderseits überzogene, evtl. einseitig oder beiderseitig gleichmäßig mit Sand bedeckte 625er, 500er oder 333er Pappen. Tränkmasse besteht aus destilliertem oder präpariertem Steinkohlenteer mit oder ohne Zusatz von Steinkohlenteerpech oder (höchstens 25%) Asphaltbitumen. Erweichungspunkt zwischen 20 und 40°; nicht über 1% Wasser, 5% bis 2500 siedende Anteile (ausschließlich Wasser) und 2,5% Naphthalin. Beiderseitig besandete Teerdachpappen müssen mindestens 180% des Rohpappengewichtes an Tränkmasse enthalten, unter 3 cm Wasserdruck 72 h lang wasserundurchlässig bleiben und beim Biegen um einen 3 cm dicken zylindrischen Dorn nicht rissig werden. Bei der Zugfestigkeitsprüfung Dehnung mindestens 2%, Bruchlast für 625er Teerdachpappe mindestens 25 kg, für 500er mindestens 20 kg, für 333er mindestens 15 kg.

¹ „Destillierter Teer“ ist kein Destillat, sondern der durch Abdestillieren der leichteren Anteile eingedickte Rückstand.

² Die Zahlen geben das Quadratmetergewicht der Rohpappen in g an.

³ Sonderdruck, herausgegeben vom Verband deutscher Dachpappenfabriken, Berlin. Berlin: Beuth-Verlag.

VII. Vorschriften für die Prüfung und Beschaffenheit von Asphalt- und Teeremulsionen¹.

1. Äußere Beschaffenheit.

Die Emulsion soll gleichmäßig sein (Prüfung durch Augenschein und mikroskopisch bei 500facher Vergrößerung), etwa abgesetzte Teilchen müssen sich leicht wieder aufrühren lassen. Die ganze Masse muß gießbar flüssig und nicht entflammbar sein. Farbe, Geruch und Reaktion der Emulsion sind festzustellen.

Siebprobe. Man gießt 100 g der Emulsion durch ein mit einer 15 cm hohen, 35 mm weiten Einfassung versehenes Bronzesieb von 900 Maschen/qcm und 0,2 mm lichter Maschenweite (DIN 1171, Nr. 30). Vor der Prüfung benetzt man das Sieb mit 2%iger Kaliseifenlösung, um Brechen der Emulsion zu verhüten. Dickflüssige Emulsionen werden vor der Prüfung mit destilliertem Wasser auf etwa 50 % Wassergehalt verdünnt.

Der Rückstand auf dem bei Zimmertemperatur getrockneten Sieb soll nicht über 0,5 % betragen (versuchsweise eingeführt, noch keine strenge Lieferbedingung).

2. Zusammensetzung der Emulsion.

a) Wassergehalt. Die Bestimmung erfolgt durch Destillation von 30 g Emulsion mit 150 ccm Xylol gemäß S. 117.

b) Aschengehalt. 10 g Emulsion werden im Porzellan- oder Platintiegel verascht (vgl. S. 120; Achtung wegen des Wassergehaltes!). Der Aschengehalt soll nicht über 2,50 % betragen.

c) Trockensubstanz (Bitumen + organische Anteile des Emulgators). Dieser Wert ergibt sich indirekt durch Abziehen des Wasser- und Aschengehalts von 100 %. Die Emulsion soll mindestens 50 % Trockensubstanz enthalten.

3. Abscheidung und Untersuchung der Trockensubstanz.

a) Abscheidung des reinen Bitumens.

α) Nach Marcussen². 50 g der Bitumenemulsion werden mit der 2½fachen Menge 96%igen Alkohols unter Umschütteln allmählich versetzt. Durch den Alkohol wird das Bitumen ausgeflockt und ballt sich zusammen. Die alkoholische Lösung wird abgetrennt, hierauf wird mit Alkohol nachgewaschen. In der alkoholischen Lösung finden sich neben Emulgatoren geringe Mengen ölicher, zum Bitumen gehöriger Bestandteile. Um letztere zu gewinnen, versetzt man die vereinigten alkoholischen Auszüge mit Wasser und schüttelt mit Benzol aus, wobei auftretende Emulsionen durch Alkohol geklärt werden. Die Benzollösung setzt man dem Bitumen hinzu, filtriert etwa unlöslich bleibende Anteile ab und verdampft das Lösungsmittel. Das Gewicht des Rückstandes ergibt den Gehalt an Bitumen.

β) Nach Weber³. 250 g der Emulsion werden in einem Erlenmeyerkolben abgewogen und in einen Schütteltrichter (1 l) aus starkem Glas übergeführt. Die im Kolben zurückbleibenden Emulsionsreste zerstört man mit etwas festem Kochsalz und spült hierauf den Kolbeninhalt mit geringen Mengen Benzol quantitativ in den Schütteltrichter. Nun fügt man so viel reines Kochsalz hinzu, wie zur Sättigung der vorhandenen Wassermenge nötig ist. Nach kurzer Zeit der Ruhe hat sich die Salzlösung größtenteils abgeschieden und kann abgelassen werden. Die Bitumenlösung wird nun auf einer schnelllaufenden Zentrifuge abgeschleudert. Meist genügt

¹ Soweit nichts anderes angegeben ist, nach den Vorschriften des Deutschen Straßenbau-Verbandes, 4. Ausg., 1932. S. 12.

² Marcussen: Asphalt u. Teer 29, 510 (1929); vom Straßenbau-Verband übernommen.

³ Weber: ebenda 29, 871 (1929).

5–10 min langes Abschleudern zur völligen Trennung der beiden Phasen. Die Bitumenlösung wird hierauf durch einen Dreibegehahnglasheber abgehoben. Benzolunlösliches und Salzlösung werden mit wenig Benzol, unter Umständen mehrmals, ausgewaschen und diese Benzollösung mit der Hauptbitumenlösung vereinigt. Letztere wird nach Bedarf noch mit Kochsalzlösung und danach mit Wasser gewaschen, geschleudert und schließlich das Benzol abdestilliert. Das in eine Schale umgegossene Bitumen wird auf dem Wasserbade unter Umrühren bis zur praktischen Gewichtskonstanz erhitzt.

γ) Nach dem Verfahren der Zentralstelle für Asphalt- und Teerforschung. 50 g der Emulsion werden in einer Porzellanschale auf siedendem Wasserbade so lange verrührt, bis alles Wasser verdampft ist. Man erkennt dies am Glattwerden des Asphaltes. Durch Zurückwägen von Porzellanschale und Rührer erhält man die Menge des Asphalts einschließlich des Emulgierungsmittels.

Zur Feststellung der Menge des Reinasphaltes werden 5 g der, wie beschrieben, von Wasser befreiten Masse auf dem Wasserbade in 50 ccm Benzol gelöst und etwa vorhandene Mineralstoffe durch Filtrieren abgetrennt; die benzolische Lösung wird zweimal mit destilliertem Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Auszüge scheiden auf dem Wasserbade nach kurzem Erwärmen kleine Reste Asphalt aus. Man gießt den wässrigen Auszug in eine saubere Porzellanschale um. Der Asphalt bleibt in der ersten Schale haften, wird in Benzol gelöst und der Hauptasphaltbenzollösung zugefügt. Durch Abdampfen der Benzollösung gewinnt man die Menge des reinen Asphaltes, durch Abdampfen der Auszüge erhält man die Menge der Emulgierungsmittel einschließlich etwa vorhandener natürlicher Bestandteile des Wassers.

b) Prüfung des Bitumens.

Zur näheren Untersuchung auf die technischen Eigenschaften ist nach der Vorschrift des Straßenbauverbandes nicht das nach a) abgeschiedene Reinbitumen, sondern das Bitumen zu verwenden, welches zurückbleibt, wenn man etwa 15 g Emulsion 48 h lang bei Zimmertemperatur auf einem Tonteller beläßt. Der Erweichungspunkt K.-S. des so erhaltenen Bitumens soll den S. 460 angegebenen Vorschriften für Bitumen II oder III (Toleranz $\pm 10\%$) entsprechen, bei Überschreitung der Toleranz sind auch Brechpunkt und Duktilität zu bestimmen.

c) Prüfung des Emulgators¹.

Liegt als Emulgator Seife vor, so dampft man die erhaltene alkoholische Lösung (s. unter a, α) zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und scheidet die Säuren ab. Ob Fett-, Harz- oder Naphthensäuren vorliegen, wird nach S. 438 und 873 näher geprüft.

Als rein anorganischer Emulgator kommt hauptsächlich kolloider Ton in Betracht, mitunter auch Wasserglaslösung. Ton wird an seiner Unlöslichkeit in Wasser, Alkohol und Benzol bei der Ausfällung des Bitumens nach a, α) erkannt, Wasserglas analog durch Abscheidung der unlöslichen Kieselsäure (vgl. auch S. 883).

Sulfitzellstofflauge (ligninsulfosauren Kalk neben Calciumbisulfid enthaltend) wird nach Ausfällung des Bitumens mit 70%igem Alkohol im eingedampften Filtrat durch Abscheidung der in Wasser, Benzin, Benzol und Äther unlöslichen, sich beim Erwärmen mit Salzsäure unter SO_2 -Abspaltung dunkelfärbenden Ligninsulfosaure nachgewiesen. Ligninsulfosaurer Kalk kann auch direkt durch starken Alkohol aus wässriger Lösung gefällt werden.

Für den Nachweis anderer Emulgatoren (Eiweißstoffe, Polysaccharide, Pflanzenschleime, Gerbstoffe, sulfonierte Öle usw.) müssen von Fall zu Fall geeignete Verfahren ausfindig gemacht werden, zumal die Zahl der als Emulgatoren vorgeschlagenen Stoffe ständig zunimmt².

¹ Marcusson: l. c.

² Über den Nachweis von einigen dieser Stoffe vgl. S. 895 und 904, sowie 6. Aufl. dieses Buches, S. 302.

4. Bewährungsproben.

a) Lagerbeständigkeit. Man füllt ein 20 mm weites Reagensglas bis 5 mm unter dem Korken mit der Emulsion und mißt nach 3tägigem ruhigem Stehen die Höhe der hellen Schicht in Millimetern; eine durch ein Sieb von 0,2 mm Maschenweite gegossene Probe wird in gleicher Weise nach 8wöchiger Lagerung geprüft. Die Lagerbeständigkeit muß mindestens 8 Wochen betragen.

b) Frostbeständigkeit. Die Emulsion wird im 20 mm weiten Reagensglas stufenweise auf -8° abgekühlt und 1 h bei dieser Temperatur belassen. Nach dem langsamen Wiederauftauen soll die Emulsion den Anforderungen auf Gleichmäßigkeit entsprechen.

c) Klebprobe. 10 g staubfreier, trockener Basaltgrus, Körnung 3—7 mm, werden in einer Porzellan- oder Emailleschale mit flachem Boden und etwa 10 cm Bodendurchmesser mit 10 g Emulsion bis zur gleichmäßigen Umhüllung vorsichtig vermischt. Die Schichthöhe des getränkten Splittes beträgt dann etwa 1 cm. Der mit dem Bindemittel umhüllte Splitt soll bei Asphalt-Bitumen-Emulsionen nach höchstens 5 h, bei Teer- und gemischten Emulsionen nach höchstens 10 h eine zusammenhängende Masse bilden, d. h. aus der Masse sollen beim Senkrechtstellen der Schale (wenigstens 15 sec) keine umhüllten Splittteilchen herausfallen. Die Probe ist bei Zimmertemperatur, nicht im direkten Sonnenlicht vorzunehmen.

Wird beim vorsichtigen Vermischen der Emulsion mit Splitt festgestellt, daß die Emulsion zu schnell bricht oder zu dickflüssig ist, so ist für einen neuen Versuch mit destilliertem Wasser angefeuchteter Splitt zu verwenden. Der Überschuß an Wasser ist vor dem Aufgießen der Emulsion zu entfernen.

d) Brechung und Wasserlagerung. Man hängt ein ungefähr würfelförmiges Basaltstück (Kantenlänge 2—3 cm) mit einer Ecke nach unten auf, taucht es 1 min lang in die Emulsion, läßt es abtropfen und hängt es bei Zimmertemperatur zum Trocknen auf. Nach 1 h wird der Würfel in ein Becherglas mit 1 l destilliertem Wasser getaucht und mittels des Fadens 1 min lang auf und ab bewegt. Das Wasser soll danach keine Trübung aufweisen.

Ein zweiter, ebenso mit Emulsion behandelter, jedoch 24 h bei Zimmertemperatur getrockneter Basaltwürfel wird 24 h lang in destilliertem Wasser gelagert. Die geschlossene Bindemittelhaut muß an den Steinflächen fest haften. Eine Trübung des Wassers darf nicht eintreten.

Viertes Kapitel.

Erdwachs und Ceresin.

(Unter Mitwirkung von K. H. Schünemann.)

I. Vorkommen und Eigenschaften von Erdwachs (Ozokerit).

Rohes Erdwachs oder Ozokerit, das Ausgangsmaterial für die Ceresin-gewinnung, findet sich in der Erde in Gängen und Spalten und wird berg-baumäßig in Polen (Boryslaw, Starunia und Dzwiniacz im früheren Galizien), Rumänien (Slanic), Rußland¹ (Tscheleken, Turkmenistan und Usbekistan), sowie in Amerika (Texas und Utah) gewonnen. Es ist wachsartig, dunkel-braun bis schwarz bzw. grünlich-schwarz, seltener hellgrün oder braungelb und kommt je nach Gehalt an mehr oder weniger viscosen Begleitölen² in verschiedenen Konsistenzstufen, schmierig-weich, salbenartig, fest und auch spröde mit außerordentlicher Härte vor. Gute Sorten haben muscheligen Bruch. Das Rohwachs zeigt in der Regel schwächeren oder stärkeren Erd-ölgeruch.

Der Schmelzpunkt liegt bei geringeren Sorten bis herab zu 48°, bei normalen Sorten zwischen 68 und 75°, beim Marmorwachs zwischen 85 und 100°, bei selteneren, hochschmelzenden Sorten bis zu 115°. d_{20} 900—980³, bei guten Sorten etwa 930 g/l. Niedriger schmelzende Ozokerite enthalten häufig auch aus Alkohol-Chloroform in silberglänzenden, makrokristallinen Blättchen abscheidbare Paraffin-anteile in erheblichen Mengen⁴. In allen Rohozokeriten finden sich oxydierte, dunkelgefärbte Stoffe (Erdölharze) sowie wechselnde Mengen von Ölen als Neben-bestandteile.

II. Entstehung.

Sowohl nach der anorganischen⁵ als auch nach der organischen Theorie⁶ der Erdölentstehung sind feste und flüssige Kohlenwasserstoffe neben-

¹ Rußland steht in der Ausfuhr von Rohozokerit heute an erster Stelle. Der Vorrat der bisher nur erforschten Lagerstätten soll selbst bei bis zu zehnfach gesteigerter Erhöhung der Förderung noch für mehr als 100 Jahre ausreichen. (Die Volkswirtschaft der Sowjetunion, 1926. Heft 12.) Über Vorkommen von Ozokerit in Rußland s. auch v. Stahl: *Petroleum* 25, 351 (1929).

Nach E. Böhm, Hamburg (Privatmitt.), wird aus stark ölhaltigem, weichem Ozokerit (Schmelzpunkt 50—80°), der durch Auskochen wachshaltigen Gesteins (Lep) mit Wasser auf Tscheleken gewonnen wird, in Rostokno bei Moskau durch Abdestillieren leichterer ölhaltiger, vaselineartig erstarrender Bestandteile im Vakuum ein höher schmelzender Ozokerit gewonnen.

² Bei weichen Sorten bis zu 30%. ³ A. F. v. Stahl: l. c.

⁴ Nach Holde u. Smelkus bis zu 16% (unveröffentlichte Versuche).

⁵ Siehe S. 146; s. auch Fischer u. Tropsch: *Brennstoff-Chem.* 8, 165 (1927), die aus Wassergas durch Synthese Paraffine bis zum Schmelzpunkt 110° erhielten.

⁶ Siehe S. 147.

einander aus demselben Urmaterial entstanden. Das Erdöl enthält neben makrokrystallinen normalen Paraffinen mikrokrystalline oder fast amorphe hochschmelzende wachartige und mehr Isoparaffine enthaltende Ceresine. Man nimmt an, daß das Öl durch Gebirgs- oder Gasdruck emporgedrückt und durch tiefgehende, mit klüftigem oder teilweise pulverigem Gestein ausgefüllte Gebirgsgänge hindurchgepreßt wurde¹, wobei sich ein Teil der festen, im Rohöl schwer löslichen, in der Hauptsache aus Ceresinen bestehenden Kohlenwasserstoffe infolge Abkühlung ausschied und von dem emporsteigenden Erdöl trennte. Poröses Gestein, besonders Ton, hielt beim Durchtritt des Erdwachses harzartige und färbende Bestandteile zurück; das so durch Filtration entfärbte und gereinigte „Stufwachs“ oder „Aderwachs“ ist hellgelb bis braun, während das im tonigen Gestein verbleibende „Lepwachs“ durch Anreicherung von Verunreinigungen und öligen Bestandteilen dunkler und schmieriger ist. Im allgemeinen nimmt in den Erdwachsgruben mit zunehmender Tiefe die Härte des Erdwachses und damit auch der Kohlenstoffgehalt ab; in der größten Tiefe findet sich das in der Konsistenz zwischen Erdöl und Erdwachs stehende Kindebal, ein weiches, schmieriges, stark ölhaltiges Produkt, ähnlich dem aus Paraffinbasis-Rohölen in Rohrleitungen usw. sich absetzenden Röhrenwachs. Für die genetische Beziehung zwischen Erdöl und Erdwachs spricht neben dem optischen Verhalten — da die festen Bestandteile des Erdwachses optisch inaktiv, die öligen Anteile dagegen, ebenso wie Erdöl, schwach rechtsdrehend sind — die Tatsache, daß aus undestillierten festen Erdölkohlenwasserstoffen Ceresine von gleichen Eigenschaften wie aus Rohozokerit gewonnen werden können.

III. Erdwachs und Ceresin aus Erdöl.

Erdwachs findet sich auch im rohen Erdöl, in dem erwähnten dunklen Röhrenwachs², sowie in Destillationsrückständen wie Zylinderölen³ und Vaseline (Petrolatum). Völlig ozokeritähnliches Material wurde aus Rohöl technisch bereits vor langer Zeit gewonnen⁴. Solches Material wurde auch im Großbetrieb auf sehr gutes Ceresin vom Schmelzpunkt 80° verarbeitet⁵.

Bei der üblichen technischen Vakuumdestillation von Erdöl (5–10 mm) gehen die meisten makrokrystallinen Paraffine unterhalb 300° über, während die amorphen bis mikrokrystallinen Ceresine sowie makrokrystalline hochschmelzende Paraffine größtenteils im Rückstand verbleiben⁶. Solche

¹ Muck: Erdwachsbergbau in Boryslaw. Berlin 1903.

² Marcussou u. Schlüter: Chem.-Ztg. **38**, 73 (1914), erhielten aus galizischem Röhrenwachs Ceresin von $n_{90} = +12,6$; Carpenter: Journ. I.P.T. **10**, 503 (1924), konnte aus Röhrenwachs ein Ceresin vom Schmelzpunkt 96,5° isolieren. Röhrenwachs, das in Galizien und USA. in großen Mengen gewonnen wird, wird zolltariflich wie Rohozokerit behandelt, also zollfrei hereingelassen.

³ Kast u. Seidner: Dinglers polytechn. Journ. **284**, 153 (1892); s. auch Zaloziecki: ebenda **284**, 143, 252, 396 (1892), und Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **21**, 58 (1903). Holde und Meyerheim fanden in Zylinderöl Ceresin von der Refraktometerzahl $n_{90} = +17,3$, Holde u. Schünemann: Ztschr. angew. Chem. **41**, 370 (1928), Ceresin vom Schmelzpunkt 81–82,5° und $n_{90} = -25,6$.

⁴ Holde: Petroleum **9**, 669 (1914).

⁵ Lach: Ceresinfabrikation. Halle 1911. Marcussou: Chem.-Ztg. **39**, 616 (1915).

⁶ Ssachanen, Sherdewa u. Wassiliew: Nat. Petrol. News **23**, Nr. 16, 49; Nr. 17, 67; Nr. 18, 51; Nr. 19, 71 (1931); C. **1931**, II, 942, 1798.

erdwachsähnlichen Rückstände von Rohölen auf Paraffinbasis werden in USA. ebenso wie rohes Vaseline (Petrolatum Stock, Rohvaselin¹) und gereinigtes Vaseline (Petrolatum Jelly) als Petrolatum bezeichnet. Auch die aus viscosen Schmier- und Zylinderölen in Benzinlösung bei tiefen Temperaturen ausgefrorenen und mittels Zentrifugen nach Sharples abgeschiedenen Wachse werden nach ihrem, dem Rohvaselin ähnlichen Aussehen in USA. als Petrolatum bezeichnet. Derartiges Wachs ist dunkelgelbrot bis dunkelgrün, zum Teil auch rotbraun bzw. dunkelbraun², es ist härter als gewöhnliches, salbenartiges, für die Vaselineherstellung dienendes oder $> 50^{\circ}$ schmelzendes, als „Kabelvaselin“ benutztes Petrolatum. Es ist gut knetbar, klebrig, zum Teil fadenziehend und schmierig, wie z. B. weicher russischer Ozokerit oder geringwertige galizische u. a. Erdwachse. Das spez. Gew. dieser meist zwischen 60 und 70° schmelzenden Wachse aus Erdöl beträgt $0,896-0,919$, ist also durchweg niedriger als das guter Rohozokerite, das um $0,930$ liegt. Der Ölgehalt des Petrolatums beträgt $50-75\%$, der Gehalt an festen Kohlenwasserstoffen $25-50\%$ ³, jedoch können hochschmelzende, weniger ölhaltige und härtere Wachse durch wiederholtes Zentrifugieren in Benzinlösung gewonnen werden⁴.

Das nach dem Sharples-Verfahren (s. S. 291) gewonnene Petrolatum bildet bisher ein im Handel wenig verlangtes Nebenprodukt⁵, das noch oft gecrackt und zum Heizen der Destillierblasen⁶ gebraucht wird. Bei dem nur beschränkten, natürlichen Erdwachsorkommen und dem mit großen Unkosten verbundenen Abbau — besonders in Galizien, wo die Fundstätten auf der Oberfläche schon lange erschöpft sind und man daher aus größeren Tiefen abbauen muß — könnte aber dieses Nebenprodukt eine neue Rohstoffbasis für die Ceresinfabrikation werden⁷. Aus USA. werden harte, ölfreie, zum Teil nur durch Bleicherde aufgehellte Ceresine aus derartigen, dem Erdöl entstammenden Erdwachsen unter dem Namen Superla- und Syncerawachs bereits in größeren Mengen nach Deutschland eingeführt.

Zahlreiche Patente befassen sich mit der Gewinnung von Erdwachs und Ceresin aus Erdöl. Da manche dieser Wachse stark ölhaltig sind und nur weiches, schmieriges, dicksalbenartiges Ceresin ergeben würden, muß das vorhandene Öl vor der Raffination ganz oder zum größten Teil entfernt werden. Nach der Raffination mit Schwefelsäure erhält man Ceresine bis zum Schmelzpunkt 85° *, die von Natur aus paraffinhaltig sein können,

¹ S. auch unter Vaseline, S. 305.

² Es wird aus bereits filtrierten, grünen Zylinderölen (Bright Stocks) abgeschieden, daher erklärt sich die helle Farbe. F. R. Staley: Petrol. Engr. 2, Nr. 12, 29 (1931).

³ Lederer u. Zublin: Refiner natur. Gasoline Manufacturer 1, 75 (1931).

⁴ Ridgway: Petrol. Engr. 2, Nr. 9, 113 (1931).

⁵ F. W. Padgett: Briefl. Mitt. 1931. ⁶ Staley: l. c.

⁷ In Deutschland erschwert der auf den Erdwachsen aus Erdöl ruhende hohe Zoll eine lohnende Weiterverarbeitung, wie sie in USA. üblich ist. Zollamtlich wird Petrolatum in Deutschland wie rohes Paraffin (Tarif-Nr. 250) behandelt: Amtliche Zollauskunft 3/32, Reichszollblatt 1932, 46; vgl. W. Schmandt: Fettchem. Umschau 40, 32 (1933).

* S. auch Ssachanen, Sherdewa u. Wassiliew: l. c., die aus russischen Erdölrückständen von Ssurachany-Rohöl Ceresine vom Schmelzpunkt $56-85^{\circ}$ (s. auch Tabelle 103) erhielten.

zumal wenn sie aus sog. „langen“ Destillationsrückständen oder direkt aus Roherdölen abgeschieden sind. Das physikalische und chemische Verhalten der aus Erdölen gewonnenen, vollkommen ölfreien Ceresine entspricht in allem dem Verhalten der aus bergmännisch gewonnenem Rohozokerit hergestellten Ceresine, eine Unterscheidung ist daher nicht möglich. Von Natur aus paraffinhaltige Ceresine aus Erdöl verhalten sich wie künstliche Mischungen von Ceresin und Paraffin. Die vielfach verbreitete Ansicht, daß der Brechungsindex der Erdölceresine höher sei als derjenige der bergmännisch gewonnenen Ceresine, trifft nur für stark ölhaltige Erdölceresine — ebenso aber auch für ölhaltige Ceresine aus öltreichen, schmierigen Ozokeriten — zu; gut entölte Erdölceresine zeigen dagegen keine höhere Brechung als normale Ozokerit-Ceresine (Grenzwerte s. Tabelle 103).

IV. Verarbeitung auf Ceresin.

Rohes Erdwachs, das teilweise im umgeschmolzenen Zustand zur Herstellung von Kabel- und Walzenmassen, sowie dunklen technischen Wachsen Verwendung findet, wird in der Regel durch Raffination mit konz. bzw. rauchender Schwefelsäure in helles Ceresin übergeführt.

Das Wachs wird geschmolzen und bei 120° mit konz. Schwefelsäure (97—98% H_2SO_4) versetzt¹, dann wird die Temperatur gesteigert, bis bei der bei 150° energisch einsetzenden Reaktion unter starkem Schäumen reichlich SO_2 entweicht und die Verunreinigungen sich als verkohlte Rückstände abscheiden. Die Reste der Schwefelsäure werden unter ständigem Rühren bei 180—200° abgetrieben. Nach Abkühlen auf 150° wird Entfärbungspulver (Bleicherde, für weiße Sorten auch mit aktiver Kohle gemischt) eingerührt und das Wachs nach dem Bleichen in geheizten Filterpressen abgepreßt. Die Filtrerrückstände werden durch Benzinextraktion vom Ceresin befreit. Durch Raffination mit etwa 20% Schwefelsäure (Monohydrat bzw. rauchender Schwefelsäure mit bis zu 20% freiem SO_3) erhält man sog. „naturgelbes“ Ceresin², durch stufenweise vorgenommene Raffination mit etwa 35—50% und mehr Säure und nachfolgende Bleichung weißes Ceresin.

Ceresin wird wegen seines Ölbindungsvermögens zur Herstellung von Bohnermassen, Kunstvaselin, Schuhcreme und Lederfetten, ferner für Kerzen, Wachsapiere, Isoliermassen (z. B. in der Radioindustrie), Imprägniermassen usw. verwendet. Der Wert richtet sich nach der Farbe und der Höhe des Schmelzpunktes.

V. Chemischer Charakter und physikalische Eigenschaften von Ceresin.

Anfänglich hielt man die hochschmelzenden Ceresine für die höheren Homologen der aus Erdöl-, Schiefer- und Braunkohlenteerdestillaten abgeschiedenen niedriger schmelzenden, krystallisierten normalen Paraffine. Beim Vergleich eines echten Ceresins mit einem annähernd gleich hoch schmelzenden echten Paraffin ergaben sich aber folgende charakteristischen physikalischen Unterschiede, auch im Mol.-Gew., zwischen beiden Stoffen:

¹ Die Menge der Schwefelsäure richtet sich nach der Art des Rohmaterials und dem gewünschten Bleicheffekt. Sie beträgt durchschnittlich 20—50%.

² Die für Ceresin an sich unzutreffende Bezeichnung „naturgelb“ soll offenbar die äußerliche Ähnlichkeit des Produkts mit naturgelbem Bienenwachs zum Ausdruck bringen.

Tabelle 102. Vergleich eines Ceresins und Paraffins von gleichen Schmelzpunkten (nach Marcusson)¹.

	Schmelzpunkt °	Erstarungspunkt °	d_{15} g l	d_{60} g l	$n_{D,20}^{20}$ Skalen- Teile	E_{70}	Mol.-Gew.
Paraffin .	56,5/60,5	59,2	885	781	1,5	1,51	330
Ceresin .	57,5/60,1	59,0	917	789	10,9	1,85	420

Paraffin und Ceresin müssen hiernach verschiedene chemische Konstitution besitzen.

Eine Übersicht über die nach Herkunft, Schmelzpunkt usw. wechselnden Eigenschaften von Ceresinen und Paraffinen gibt Tabelle 103.

Spez. Gew., Mol.-Gew., Refraktion², Viscosität, Nitrobenzolkpunkt und Siedepunkt des Ceresins sind bei gleichem Schmelzpunkt höher, seine Dispersion ist kleiner, seine Struktur ist, im Gegensatz zur makrokrystallinen (Blättchen) des Paraffins, scheinbar amorph, nur bei starker Vergrößerung bzw. in polarisiertem Licht als mikrokrystallin erkennbar³, ferner reagiert es lebhaft mit rauchender Schwefel- oder Chlorsulfonsäure unter Entwicklung von SO₂ bzw. HCl und unter mehr oder weniger starkem Substanzverlust, während Paraffin nicht oder nur sehr wenig angegriffen wird. Schließlich zeigt Ceresin die Eigenschaft, Öl fest zu binden und es nicht — wie Paraffin — beim Abpressen oder Schwitzen wieder abzugeben.

Da das sonstige chemische Verhalten sowie besonders die Elementarzusammensetzung⁴ der Ceresine (C + H = 100 %; H > 14,3 %) eine andere Erklärung, z. B. Vorliegen von Olefinen oder Naphthenen, ausschließen, muß man die Ceresine, wie zuerst von Zaloziecki⁵ vermutet, im Gegensatz zu den makrokrystallinen technischen Paraffinen, als zum erheblichen Teil aus Isoparaffinen (mit verzweigten Kohlenstoffketten) bestehend ansehen. Mit dieser Auffassung steht auch die erwähnte Reaktionsfähigkeit der Ceresine gegenüber rauchender Schwefelsäure und Chlorsulfonsäure im Einklang, da der an den Verzweigungsstellen (tertiär gebundenen C-Atomen) befindliche Wasserstoff bekanntlich verhältnismäßig locker gebunden ist. Auch die Beobachtung Ssachanens und seiner Mitarbeiter, daß die Ceresine niedriger sieden als Paraffine von gleichem oder sogar kleinerem Mol.-Gew. (s. Tabelle 104), entspricht dieser Auffassung; denn von mehreren Isomeren hat in der Regel dasjenige mit der normalen (d. h. längsten) C-Kette den höchsten Siedepunkt⁶.

¹ Marcusson: Chem.-Ztg. **39**, 614 (1915).

² Der Brechungsexponent wird bei Ceresinuntersuchungen bei 100° im dampfgeheizten Zeisschen oder Abbeschen Refraktometer bestimmt und nach dem Vorschlag von Ulzer und Sommer: ebenda **30**, 142 (1906), als n_{90} auf Skalenteile des Butterrefraktometers bei 90° umgerechnet, indem man 0,004 Einheiten des wahren Brechungsexponenten, entsprechend 5—5,5 Skalenteilen, zu dem bei 100° gefundenen Wert addiert.

³ Ceresin krystallisiert in feinen Nadeln, besonders gut aus Butyl- oder Amylalkohol, s. auch Ssachanen, Sherdewa u. Wassiliew, l. c.; vgl. auch S. 290.

⁴ Marcusson: l. c.; Ssachanen, Sherdewa u. Wassiliew, l. c.

⁵ Zaloziecki: Ztschr. angew. Chem. **1**, 261, 318 (1888).

⁶ Ssachanen selbst vergleicht die Siedepunkte der Ceresine und Paraffine von gleichen Schmelzpunkten miteinander, wobei die Ceresine die höheren Siedepunkte zeigen. Dies betrachtet er irrtümlich als Argument gegen die Isostruktur der Ceresine; richtig ist aber nur der Vergleich auf der Grundlage gleicher Molekulargewichte.

Tabelle 103. Physikalische Eigenschaften von Paraffinen und Ceresinen (Grenzwerle).

Material	Schmelzpunkt °	d_{20}^4 g/l	d_{100}^4 g/l	Viscosität bei 100° Centistokes	Skalentelle n_D^{20}	Dispersion "	Nitrobenzol- punkt ¹ °	Mol.-Gew.
Ceresine aus Rohzo- keriten	56—87	909—942	—	5,2—12,7	6,7—16,2	63,68—63,85	—	430 (bei Schmp. 67°) bis 755 (bei Schmp. 86°) ²
Ceresine aus russischen Erdölen ³	56—85	922—941	783—788	6,4—10,1	8,2—12,9	+ 22,2 bis + 30,0 ⁴	75—89	525—741
Ceresine aus amerika- nischen Erdölen . .	61—78	912—933	—	7,6—9,6	9,4—12,1	+ 15,8 bis + 25,8	—	—
Verschiedene Handels- paraffine aus Braun- kohlenteer und Erdöl	42—56	867—920	—	2,2—2,7 ⁵	3,2—3,7 ⁵	63,96—64,09	—	326—501 ⁶
Asiatische Erdöl- paraffine	53—75	906—932	—	2,5—5,4	3,3—7,0	63,82—63,97	—	367 u. 399 ⁷
Russische Erdöl- paraffine ³	40—71	879—933	740—766	1,45—3,7	1,96—4,84	—	47,6—69,2	310—492
Mitteldeutsche Braun- kohlenparaffine. . .	42—72	876—921	—	2,0—4,3	2,6—5,6	—	—	—

¹ Der Nitrobenzolkpunkt entspricht prinzipiell dem Anilinpunkt (S. 211), nur unter Verwendung von Nitrobenzol statt Anilin.

² M. Pogačnik: Diss. Techn. Hochschule, Berlin 1932, S. 22 u. 33. ³ Ssachanen, Sherdowa u. Wassiliew: l. c.

⁴ Die anomal hohen Werte lassen auf stark ölhaltige Ceresine schließen.

⁵ Schmp. 50—56°, ⁶ Schmp. 52—65°, v. Kozicki u. v. Pilat: Petroleum 14, 12 (1918).

⁷ Pogačnik: l. c., S. 40 u. 42, für Rangoorparaffine, Schmp. 68/69° und 74/75°.

Tabelle 104. Vergleich von Mol.-Gew. und Siedepunkten von Paraffin und Ceresin (aus Erdöl, im Hochvakuum destilliert) nach Ssachanen.

Material	Mittleres Mol.-Gew.	Hypothetische Formel	Mittlerer Siedepunkt °	Schmelzpunkt °	d_{20}^0 g/l	d_{100}^0 g/l	$n_{D,20}$	$n_{D,100}$ cp	Nitrobenzol-punkt °
Paraffin . . .	492	$C_{35}H_{72}$	562	71,3	933	766	12,9	3,71	69,2
Ceresin . . .	525	$C_{37}H_{76}$	— ¹	56,0	925	786	22,9	6,42	75,1
„ . . .	603	$C_{43}H_{88}$	539	61,5	929	788	31,5	8,52	82,2

Über die Lage und Art der Verzweigungen (z. B. ob einfach oder mehrfach, vielleicht zum Teil auch mit quaternär gebundenem Kohlenstoff) ist noch nichts Näheres bekannt. Erst die nicht einfache und daher nur ausnahmsweise versuchte² Synthese verschiedener höherer Isoparaffine mit bekannter Struktur und die noch schwierigere Isolierung einzelner Kohlenwasserstoff-Individuen aus natürlichen Ceresinen können hier allmählich Aufklärung schaffen³.

Ceresine sind nur im Hochvakuum (z. B. 0,1 mm Hg) unzersetzt destillierbar; bei höherem Druck zersetzen sie sich in mit dem Druck zunehmendem Maße in niedrigerschmelzende makrokrystalline bzw. flüssige normale Paraffine und flüssige Olefine, ein Verhalten, das gleichfalls auf das Vorliegen von Isoparaffinen hinweist.

Charakteristisch für echtes Ceresin (auch solches aus Erdöl) ist neben seiner scheinbar amorphen Struktur seine dem Bienenwachs ähnliche Eigenschaft, sich in der Wärme kneten und kleben zu lassen, ohne klebrig zu sein. Dieser wachsähnliche „Griff“, durch den sich Ceresin deutlich von Paraffin, Stearin, Montanwachs oder Carnaubawachs unterscheidet, wird im Handel vielfach als einfachstes Erkennungsmerkmal für „Ozokerit-Ceresin“ benutzt.

Das deutsche Arzneibuch, 6. Auflage, bezeichnet, ohne Rücksicht auf die gewöhnliche Terminologie, Ceresin als „Paraffinum solidum“, es soll eine aus Ozokerit gewonnene, feste, weiße, mikrokrystalline Masse vom Schmelzpunkt 68/72° darstellen.

VI. Prüfungen.

Außer den üblichen allgemeinen physikalischen und chemischen Prüfungen (s. I. Kapitel), insbesondere dem Schmelzpunkt in der Capillare (für raffiniertes Ceresin) bzw. dem Tropfpunkt nach Ubbelohde (für rohes

¹ Nicht angegeben, aber als unter 539° anzunehmen, da das nachfolgende Ceresin vom Mol.-Gew. 603 einen mittleren Siedepunkt von 539° hatte.

² S. Landa: Coll. Trav. Chim. Tchécoslovaquie 2, 520 (1930); C. 1931, I, 2454; ebenda 3, 367 (1931); C. 1931, II, 2304.

³ Die Eigenschaften einiger von M. Pogačnik (Diss. Techn. Hochschule, Berlin 1932) im Laboratorium des Verfassers synthetisierter Normal- und Isoparaffine mit 35—38 C-Atomen (vgl. S. 290) scheinen darauf hinzudeuten, daß die Ceresin-Kohlenwasserstoffe kurze Seitenketten (Methyl- oder Äthylgruppen), und zwar nicht an den Enden, sondern mehr in der Mitte der C-Kette besitzen. Da aber bisher nur ganz wenige der möglichen Isomeren (mehrere Tausend) bekannt sind, lassen sich bestimmtere Annahmen hinsichtlich der Struktur der Ceresin-Kohlenwasserstoffe natürlich noch nicht machen.

Erdwachs und für zollamtliche Zwecke), sind für Erdwachs und Ceresin die folgenden Prüfungen von besonderer Wichtigkeit:

1. Ausbeute an Ceresin aus dem Rohwachs.

100 g wasserfreies Rohwachs werden in einer Porzellanschale geschmolzen, unter ständigem Umrühren mit einem Thermometer bei 120° mit 20 g konz. Schwefelsäure (97/98% H_2SO_4) versetzt und auf 150° erhitzt, wobei eine von lebhaftem Aufschäumen begleitete Reaktion eintritt¹. Die Temperatur wird auf 150° gehalten, bis das Aufschäumen etwas nachläßt und ein auf Filtrierpapier oder eine Glasplatte gebrachter und erstarrter Tropfen der Masse eine deutliche Trennung in helles Wachs und schwarze Punkte von Säureasphalt zeigt. Falls diese Trennung nicht eintritt, muß ein weiteres, eben zur Scheidung ausreichendes Quantum Schwefelsäure (insgesamt etwa 25–30%) zugegeben werden. Dann wird die Temperatur unter weiterem Umrühren allmählich auf 180–210° gesteigert, bis alle Schwefelsäure zu SO_2 reduziert und dieses abgetrieben ist. Es darf kein Geruch nach SO_2 , sondern nur noch ein wachsartiger süßlicher Geruch wahrzunehmen sein, was nach etwa 20 min der Fall ist. Dann läßt man die Temperatur auf 150° zurückgehen, fügt 10 g getrocknete Bleicherde² hinzu, hält unter gutem Rühren noch 10 min bei 150° und läßt dann erkalten. Aus der erkalteten Masse wird das Ceresin durch erschöpfende Extraktion mit Benzol gewonnen. Die Ausbeute an Ceresin ist abhängig von dem Gehalt an zerstörbaren Harzstoffen und Ölen sowie von der Widerstandsfähigkeit des Ceresins selbst gegen Schwefelsäure.

2. Nachweis von Paraffinzusätzen.

Ozokerit und Ceresin werden wegen ihres hohen Preises und des die vorhandenen Ozokeritmengen wesentlich übersteigenden Bedarfs mit dem billigeren Paraffin versetzt. Ozokerit, der z. B. nach Deutschland zollfrei eingeführt werden darf, auch zwecks Hinterziehung des Paraffinzolls. In der Technik und im Handel mit Ceresin werden, da Ozokerit auch in der Regel mit Paraffin gemischt raffiniert wird, die so erhaltenen paraffinhaltigen Ceresine schlechthin als „Ceresin“ oder sogar als „reines Ceresin“ bezeichnet. Paraffinzusatzfreie Ceresine sollten nach einer früheren Handelsvereinbarung als „reine raffinierte Ozokerite“ bezeichnet werden, sind jedoch heute kaum im Handel.

a) Vorbereitung der Proben.

Rohes Erdwachs wird vor der Prüfung auf Paraffinzusatz durch Raffination mit konz. Schwefelsäure nach 1. in Ceresin übergeführt, da seine dunklen, harzigen und öligen Bestandteile die zur Reinheitsprüfung erforderlichen optischen Prüfungen behindern würden.

b) Vorproben.

z) Physikalische Vorprüfungen. Nach Tabelle 103, S. 472 können allgemein folgende physikalischen Daten die Gegenwart von Paraffin anzeigen: $d_{20} < 0,909$; $\eta_{20} < 6,7$ est, $\eta_{100} < 5,2$ cp, $n_{D20} < 1,46$ Skalenteile, Dispersion $\nu > 63,85$.

Auch „Griff“, Klang und Struktur (wachsartig bzw. grobkristallin) geben dem Kenner Hinweise auf etwaige Paraffinzusätze.

¹ Béla Lach u. v. Boyen: Ztschr. angew. Chem. 11, 383 (1898); s. auch Béla Lach: Die Ceresinfabrikation. Halle 1911.

² Bei nachfolgender Prüfung auf Paraffingehalt sind zur Erleichterung der optischen Prüfung mehr, z. B. 60%, zu nehmen; die Hauptmenge (50%) der Bleicherde wird zweckmäßig erst zu dem schon vom Säureasphalt getrennten Benzinextrakt gegeben. Erfolgt die Raffination nur zum Zweck des Paraffinnachweises, so genügen 5–10 g Ausgangsmaterial.

Größere Paraffinzusätze, z. B. 50 % und mehr, von niedrigschmelzenden schon 10–20 %, lassen sich durch folgende Proben erkennen:

β) Knetprobe. Knetet man eine kleine Probe reines Ceresin zwischen Daumen und Zeigefinger zu einem dünnen Blättchen, so wird dieses durch den Druck und die Wärme der Finger etwas klebrig und nur milchig durchsichtig. Stark paraffinhaltige Proben ergeben klar durchsichtige Blättchen. Derart erweichtes, paraffinfreies Ceresin soll beim Auseinanderziehen kurz abreißen. Proben, die sich fadenförmig ausziehen lassen, gelten bei Ceresinpraktikern als mit Paraffin verschnitten.

γ) Alkohol-Chloroformfällung. Löst man 1 g Ceresin in 50 ccm Chloroform am Rückflußkühler und fügt zu der auf 20° abgekühlten Lösung unter Umrühren 18 ccm absoluten Alkohol hinzu, so scheidet sich die Hauptmenge des Ceresins flockig (scheinbar amorph) aus und kann als solches nach Abnutschen identifiziert werden. Zum Filtrat gibt man unter Umrühren bei 20° 40 ccm absoluten Alkohol und saugt den entstandenen Niederschlag schnell ab; grobkristallines Aussehen des letzteren verrät Gegenwart von Paraffin. •

c) Hauptprüfung auf Paraffinzusätze in Ceresin¹.

Sie beruht darauf, daß Ceresin sich unter bestimmten Bedingungen genügend scharf reproduzierbar aus Chloroformlösung durch Alkoholzusatz fraktioniert fällen läßt und daß durch refraktometrische Prüfung und Wägung der letzten fraktionierten Fällung und des nicht mehr fällbaren Restes Paraffinzusätze zum Ceresin bzw. Ozokerit bis zu etwa 10 % herab erkennbar sind². Der unfällbare Rest enthält bei reinen Ceresinen nur minimale Mengen Öl von hoher Brechungszahl, welche bei künstlichem Zusatz von Paraffin in charakteristischer Weise herabgedrückt wird, während die Gewichtsmenge des Restes durch das sich in diesem anreichernde Paraffin erhöht wird. Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist eine genügende Entölung des Ceresins durch Raffination mit H_2SO_4 oder durch Ausfrieren aus Benzinlösung (s. S. 480), da größere Ölmengen sowohl die Menge des unfällbaren Restes wie seine Refraktion erhöhen und hierdurch den Paraffinnachweis stören. Naturgelbe Ceresine sind daher, wenn die Quotientenrechnung (s. u.) trotz paraffinartigen Aussehens der Fällungen keinen Anhalt für die Gegenwart von Paraffinzusätzen ergibt, mit konz., nötigenfalls mit rauchender H_2SO_4 nachzuraffinieren oder nach S. 480 zu entölen und nochmals fraktioniert zu fällen.

2 g raffinierter Ozokerit (Ceresin) werden im Jenaer Erlenmeyerkolben (300 ccm) mit weitem Hals auf siedendem Wasserbad in 60 ccm Chloroform am Rückflußkühler gelöst. Hiernach wird unter gutem Umrühren mit einem Glasstab mit 120 ccm 96%igem Alkohol gefällt und der verschlossene Kolben etwa 10–15 min im Wasserbade von genau 20° belassen. Hat der Kolbeninhalt 20°, was unter

¹ Nach Ssachanen usw., l. c., kann man die Paraffine von Ceresinen auch durch Hochvakuumdestillation trennen, jedoch ist ein dahinzielendes Verfahren noch nicht für analytische Zwecke entwickelt worden.

² Holde u. Mitarbeiter, s. 4. Aufl. dieses Buches, 1913. S. 316. Schon Berlinerblau: 5. internat. Kongr. angew. Chem. Berlin 2, 619 (1903), sowie Ulzer u. Sommer: Chem.-Ztg. 30, 142 (1906), wiesen Paraffin im Ceresin an den niedrigen Refraktometerzahlen des ersten nach. Da die Unterschiede zwischen reinen Ceresinen und Paraffinen nicht scharf genug waren, versuchten Ulzer und Sommer, Paraffinzusätze refraktometrisch in den paraffinreicheren alkoholischen Auszügen der Mischungen von Paraffin und Ceresin nachzuweisen. Marcusson u. Schlüter: Chem.-Ztg. 31, 348 (1907); 39, 613 (1915), benutzten nach dem Vorgang von E. Graefe: ebenda 27, 248 (1903), zum refraktometrischen Paraffinnachweis als Fällungsreagens Alkohol-Äther und Schwefelkohlenstoff.

Umrühren mit dem Thermometer kontrolliert wird, so wird der Niederschlag auf einer Porzellannutsche (etwa 8 cm Ø) möglichst schnell abgesaugt. Die an der Wandung des Glases sowie am Glasstab bzw. am Thermometer haftenden festen Anteile bringt man mittels einer Federfahne ohne weiteres Nachspülen mit Flüssigkeit möglichst vollständig zur Hauptmenge des Niederschlages, der durch starkes Abpressen mit einem breiten Glasstößel vom Lösungsmittel befreit, nach dem Ablösen mittels Spatel bzw. mit heißem Benzol oder Chloroform in ein gewogenes Schälchen gebracht und nach vorsichtigem Abdampfen des Benzols bei 105° getrocknet und gewogen wird (1. Fällung).

Das durch Verdunsten von Flüssigkeit beim Absaugen mehr oder weniger stark getrübt Filtrat der Fällung 1 wird eingedampft und der zur Kontrolle gewogene Rückstand nach Lösung in 10 ccm Chloroform von neuem bei 20° mit 30 ccm 96%igem Alkohol unter Umrühren gefällt. Der abgenutschte Niederschlag, in der beschriebenen Weise weiterverarbeitet, ergibt Fällung 2.

Das Filtrat dieser Fällung wird in gewogener Schale eingedampft und der bei 105° getrocknete Rückstand gewogen (Rest *r*). Nach Ermittlung der Refraktometerzahl unter möglichst geringem Substanzverbrauch wird Rest *r* in 5 ccm Chloroform gelöst und bei 20° mit 30 ccm 96%igem Alkohol unter Umrühren gefällt, wobei man unter Einhaltung der vorstehend für Fällung 2 gegebenen Versuchsvorschrift Fällung 3 und Rest *r'* erhält.

Die 2. Fällung ist bei reinen Ceresinen in der Regel amorph und glanzlos, bei erheblichem Paraffinzusatz mehr oder weniger silberglänzend, wie vereinzelt auch bei reinen Ceresinen mit natürlichem erheblichen Paraffingehalt¹.

Sämtliche Fällungen und die Reste *r* und *r'* werden refraktometrisch bei 100° geprüft und die Brechungsexponenten gemäß S. 471, Fußn. 2, auf 90° umgerechnet.

n_{90} läßt häufig schon Paraffinzusätze in der 2. und noch deutlicher in der 3. Fällung erkennen. Schärfere gelingt der Nachweis unter Hineinbeziehung des Gewichtes von Rest *r* und der Summe von n_{90} von Fällung 3 und Rest *r'* in folgende Quotientenbildung: Man addiert die Refraktion (n_{90}) von Fällung 3 und Rest *r'* und dividiert die Summe durch das Gewicht (%) des Restes *r*. $Q = (n_3 + n_{r'})/gr$ beträgt bei reinen paraffinfreien Ceresinen mindestens 3,3 (s. Tab. 105 u. 106), bei Gegenwart von Paraffin (je nach Art des Ceresins und des Paraffins bei > 10 oder > 20% Paraffin) liegt es darunter.

Nach der vorstehenden Vorschrift (jedoch ohne Nachraffination) behandelt, zeigten im Staatlichen Materialprüfungsamt untersuchte, verbürgte reine Ceresine² folgende Werte (Tabelle 105).

Tabelle 105. Fraktionierte Fällung von reinen Ceresinen und Gemischen mit Paraffin (älteres Verfahren).

Material	Rest <i>r</i>		Fällung 3		Rest <i>r'</i>		Q
	%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	
Reine Ceresine	3,3—8,4	13,6—31,2	0,4—1,3	2,7—8,9 ³	2,1—7	17,2—33,9 ⁴	3,3—8,1
Dgl. mit 10% Paraffin, Schmp. 53°	5,3—9,7	4,5—16,8	0,8—2,1	—0,1 bis +3,3 ⁵	3,6—8,2	6,2—20,3	1,3—2,6
Dgl. mit 20% Paraffin	11,5	11,5	2,1	—0,1	8,7	15,4	1,35

¹ Engler-Höfer: 1. Aufl., Bd. 1, S. 259; ferner Holde und Smelkus, die in naturreinem Ozokerit bis zu 16% Paraffin fanden (unveröffentlichte Versuche).

² Holde, Landsberger und Smelkus: Holde, 4. Aufl., 1913. S. 314f. und 5. Aufl., 1918. S. 417.

³ 14 bei Tschelekenceresin. ⁴ 15,6 bei Tschelekenceresin.

⁵ 5 bei Tschelekenceresin.

Tabelle 106. Fraktionierte Fällung neuerdings untersuchter reiner Ceresine und Paraffine¹.

Material	Zahl der Proben	Schmelzpunkts- grenzen ° C	Fällungswerte								Q
			Rest r		Fällung 3		Rest r'				
			%	η_{sp}	%	η_{sp}	%	η_{sp}			
Ceresine	9	61—87	4,5—15,0	15,8—36,3	1,5—3,7	6,4—35,0	2,2—11,3	19,0—38,0	3,3—13,0		
	4	71—87	5,3—19,8	34,2—51,0	0,8—4,3	35,0—47,0	4,6—15,5	33,9—52,0	3,5—16,1		
	2	75—84	2,4—4,6	34,6—46,7	0,5—0,9	17,0—43,3	1,9—3,7	39,0—47,7	19,7—23,7		
	10	61—78	1,8—11,0	10,6—42,0	0,4—4,0	6,1—57,0	1,4—7,7	10,8—78,0 ²	2,1—50,0 ²		
Paraffine	10	50—60	7,0—20,6	1,0—5,7	2,1—8,1	0,1—2,8	4,9—10,4	1,6—8,2	0,12—0,84		
	Hochschmelzendes Braunkohlen- paraffin	1	72	8,5	12,0	2,7	4,0	5,8	17,5	2,5	
Hochschmelzendes indisches Erdöl- paraffin (Rangoon)	1	75	3,4	28,7	0,45	15,4	3,0	31,8	13,9		

¹ Nach Holde u. Schünemann: Ztschr. angew. Chem. 41, 368 (1928); zum Teil nach unveröffentlichten Versuchen von K. H. Schünemann. Die angegebenen Zahlen gelten naturgemäß nur für diejenigen Proben, welche zu den vorliegenden Untersuchungen herangezogen werden konnten, eine Überschreitung der Grenzwerte im Einzelfall kann daher nicht ohne weiteres als sicheres Kennzeichen einer Verfälschung gewertet werden.

² Die hohen, teilweise über diejenigen von Ceresinen aus Erdwachs liegenden Werte gelten für amerikanische Handelsresine aus Erdöl (sog. Supercia- und Synceravachse), die ohne Schwefelsäureaffination nur durch Bleichen mit Fallwerte gewonnen werden.

Die damals zur Verfügung stehenden Handelsparaffine aus Braunkohlenteer und Erdöl¹, Schmp. 41,5–61,3°, $n_{90} = 7,2^2$ bis + 1,5 Skalenteile, zeigten ganz erheblich niedrigere Brechungsexponenten als die heute auf dem Markt befindlichen, was den Nachweis von Paraffin in Ceresin früher wesentlich erleichterte. Die neuerdings im Handel vorkommenden, nach obiger Vorschrift untersuchten Ceresine und Paraffine zeigen vorstehende Werte (Tabelle 106).

Abgesehen von Rangoonparaffin mit dem ungewöhnlich hohen Schmelzpunkt 75°, zeigen alle Paraffine erheblich niedrigere Werte für n_r , n_3 , n_r' und Q als reine Ceresine aus Erdwachs. Die unteren Grenzwerte für n_r , n_r' und Q der Ceresine aus Erdöl werden auch von dem ungewöhnlich hochschmelzenden Braunkohlenparaffin (Schmp. 72°) überschritten, jedoch waren die hier in Frage kommenden Erdölceresine paraffinhaltig (s. S. 469). Nach dem oben beschriebenen fraktionierten Fällungsverfahren lassen sich daher in der Regel bis zu 10% Zusätze von Paraffin von den Schmelzpunkts-grenzen 50–56° an $Q < 3,3$ nachweisen.

Eine Verschärfung des Paraffinnachweises ist durch Nachraffination des Ceresins mit rauchender Schwefelsäure (30% SO_3) möglich³:

5 g Ceresin werden in einer halbkugelförmigen Jenaer Glasschale von 10 cm Ø auf siedendem Wasserbade geschmolzen, unter ständigem Rühren mit einem Glasstab mit 20 cm rauchender H_2SO_4 versetzt und 5 min lang erhitzt. Mit der einsetzenden Reaktion ist bei Ceresinen — je nach dem Raffinationsgrad — mehr oder weniger heftiges Aufschäumen unter Entweichen von SO_2 -Dämpfen, Temperaturerhöhung und Verkohlung der Substanz verbunden, während Paraffine wenig reagieren und fast unverändert zurückgehalten werden. Nach der Einwirkung wird die Schale vom Wasserbad entfernt und erkalten gelassen. Der erstarrte Wackkuchen wird mittels des darin festsitzenden Glasstabes abgehoben und mit Wasser abgespült, getrocknet und nach Zusatz von 3 g Bleicherde mit Benzin extrahiert. Bei quantitativem Arbeiten empfiehlt sich Neutralisation des ganzen Reaktionsgemisches in der Schale mit trockenem Kalkhydrat, Zusatz von 3 g Bleibende und nachfolgende Extraktion der Masse mit Benzin.

Tabelle 107. Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (30% Anhydrid) auf Paraffine und Ceresine.

Material	Schmelz- punkts- grenzen ° C	Raffi- nations- verlust %	n_{90}		Veränderung von n_{90}
			vor	nach	
			Einwirkung der Schwefelsäure		
4 Paraffine	50—60	3,2—7,0	2—5,2	0,8—4,6	—0,6 bis —1,2
Rangoon-Paraffin . . .	75	4,8	13,6	12,4	—1,2
Ceresine	60—87	15,0—46,9	13,0—24,0	9,0—20,0	—1,9 bis —5,4
Ceresin, mit 45% konz. H ₂ SO ₄ vorraffiniert .	62—64	11,4	11,6	9,2	—2,4
Rumänisches Ceresin, mit 40% konz. H ₂ SO ₄ vor- raffiniert	75—76	70	22,1	19,1	—3,0

¹ Holde u. H. H. Franck: Petroleum 9, 673 (1914).

² Zeitzer Schmelteer-Weichparaffin, Schmp. 41,5–42,1°.

³ Holde u. Schünemann: Ztschr. angew. Chem. 41, 368 (1928). Bezüglich der Einwirkung von Chlorsulfonsäure, die ähnlich, aber schwächer verläuft, sei auf die angeführte Arbeit verwiesen.

Gemäß Tabelle 107 erleiden Ceresine bei dieser Nachraffination wesentlich größere Gewichtsverluste und größere Veränderungen von n_{90} als Paraffine; zwar dürfte dieses Verhalten zum Nachweis von Paraffinzusätzen in Ceresin direkt nur ausnahmsweise verwertbar sein, jedoch wird der Paraffinnachweis durch fraktionierte Fällung insofern durch die Nachraffination erleichtert, als der Paraffingehalt im Raffinat infolge teilweiser Zerstörung des Ceresins zunimmt und zugleich etwa noch vorhandene, den Nachweis störende ölige Anteile mit zerstört werden.

Beispiele für den verschärften Paraffinnachweis.

In polnischem Ceresin, Schmp. 60/62° und $Q = 7,1$ war bei normaler Arbeitsweise Rangoonparaffin 58/60° erst bei 50% Zusatz des letzteren an $Q = 3$ bemerkbar. Durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure, durch welche Q des reinen Ceresins auf 4,4 herabgedrückt wurde, konnten aber weniger als 20%, durch Nachraffination mit 20% konz. Schwefelsäure (Q des reinen Ceresins 5,9) mehr als 20% Zusatz dieses Paraffins in dem genannten Ceresin an $Q < 3,3$ noch nachgewiesen werden.

Amerikanisches Paraffin vom Schmp. 50/52° und polnisches Paraffin 54/56°, welche in Zusätzen von 10% bei gewöhnlicher Raffination des Ceresins Schmp. 60/62° an Q nicht mehr nachweisbar waren, konnten bei Nachraffination des Ceresin-Paraffingemisches mit weiteren 20% konz. Schwefelsäure an $Q < 3,3$ in diesen Zusatzmengen bequem nachgewiesen werden.

Für den Nachweis geringer Paraffinzusätze (10%) zu Ceresinen mit hohem Q ist es besonders wichtig, etwa noch im Ceresin vorhandenes Öl (zu erkennen im Rest r , der bei höherem Gewicht ölig ist und hohes n_{90} zeigt) vorher nach 3 c) zu entfernen. So konnten an rumänischem Ceresin, Schmp. 75/76°, $Q = 19,7$, noch 10% zugesetztes Paraffin vom Schmp. 50/52° nach Behandeln mit rauchender Schwefelsäure an $Q = 2,3$, in russischem Ceresin, Schmp. 74/76°, $Q = 4,8$, nach Entölen $Q = 16,1$, noch 10% des gleichen Paraffins nach Behandeln mit rauchender Schwefelsäure an $Q = 2,8$ sicher nachgewiesen werden. Ceresine aus Erdöl, deren hohe Quotienten dem Umstand zuzuschreiben sind, daß sie nur mit Bleicherde raffiniert sind, werden beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure so stark angegriffen, daß auch bei geringen Mengen zugesetzten Paraffins sich dieses anreichert und ein Nachweis leicht zu führen ist. So ergab amerikanisches Superlaxwachs, Schmp. 75°, $Q = 50$, mit 10% Paraffin 50/52° nach Behandeln mit rauchender Schwefelsäure $Q = 1,7^1$.

Für Röhrenwachs (s. o.), das im wesentlichen ein natürliches Gemisch von Erdwachs, Paraffin und Erdöl ist, kann das vorstehende Verfahren nicht in Betracht kommen, weil es sich nach der Entfernung des Öles wie ein künstliches Gemisch von Ceresin und Paraffin verhält. Das gleiche gilt für manche aus Erdöl hergestellte Ceresine.

3. Sonstige Prüfungen.

a) Zusatz von Kolophonium. Kolophonium wird durch erschöpfendes Ausziehen mit heißem 70%igem Alkohol abgetrennt. Aus den vereinigten, nach dem Erkalten klar filtrierten Auszügen wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand wird bei 100–115° bis eben zur klaren Schmelze getrocknet und gewogen. Man kann die sauren Bestandteile des Kolophoniums, welche die Hauptmenge des letzteren ausmachen, auch durch verdünnte (z. B. 0,5-n) alkoholische Lauge extrahieren.

b) Zusatz von Erdölrückständen. Diese geben bei Behandlung der Probe mit Normalbenzin starke Asphalt Niederschläge, welche in Benzol

¹ Unveröffentlichte Versuche von K. H. Schünemann.

löslich sind, während rohes Erdwachs sich in Benzin fast völlig löst bzw. nur äußerst geringfügigen Rückstand (mechanische Verunreinigungen hinterläßt¹).

c) Mineralische Zusätze (Kalk, Kaolin, Gips) werden nach dem Veraschen oder Auflösen des Erdwachses in Benzin durch Untersuchung des Rückstandes nach bekannten Verfahren qualitativ und quantitativ ermittelt.

d) Zusätze von Fettstoffen (Stearin, Palmitin, Japanwachs, Talg usw.) werden nach Spitz und Hönig (S. 114) abgeschieden.

e) Ölgehalt. Das Ceresin wird nach Auflösen in Chloroform durch Versetzen mit dem gleichen Volumen Alkohol in der Hauptmenge ausgefällt, abgesaugt, im Filtrat bei -20° (s. Paraffinbestimmung, S. 172) der Rest der festen Kohlenwasserstoffe abgeschieden, das Filtrat dieser Abscheidung dann eingedampft und der ölige Rückstand gewogen.

Um größere Mengen Ceresin (z. B. für Untersuchungszwecke nach 2 c) ölfrei zu erhalten, löst man das Ceresin in der 15fachen Menge Benzin, friert stufenweise unter Zusatz von je 100% getrockneter Bleicherde oder Filterhilfe (feiner Kieselgur) die festen Kohlenwasserstoffe bei 0° , -20° und, falls notwendig, bei -45° aus und saugt nach jeweils 1std. Stehenlassen bei der betreffenden Temperatur mittels einer (möglichst gekühlten) Nutsche ab. Das am Schluß aus der Benzinlösung erhaltene Öl muß klar und vollkommen wachsfrei sein, andernfalls ist es nochmals bei -45° auszufrieren und von den letzten Resten fester Kohlenwasserstoffe zu befreien.

¹ Nach A. F. v. Stahl: Petroleum 25, 351 (1929), kommt in Rußland Ozokerit auch zusammen mit Asphalt vor, danach würde die obige Kennzeichnung für russische Ozokerite nicht immer zutreffen.

Fünftes Kapitel.

Durch pyrogene Zersetzung aus Kohlen, Torf, Holz und bituminösem Schiefer gewonnene Teere.

Während die in der Natur vorkommenden Erdöle, Erdwachs und Naturasphalt die durch Destillation usw. aus ihnen abscheidbaren Produkte Benzin, Leuchtöl, Treiböle, Schmieröl, Paraffin, Ceresin usw. vorgebildet enthalten, entstehen die sog. Teere aus ihrem Ausgangsmaterial Kohle, Holz, Torf usw. erst durch deren pyrogene Zersetzung.

A. Braunkohlenteer¹.

I. Entstehung der bituminösen Kohlen.

Über die Entstehung und Bildung der Braunkohle sind eine große Reihe von Theorien aufgestellt und zum Teil auch experimentell begründet worden, die widerstreitenden Meinungen sind aber noch nicht zur Ruhe gekommen. Aus dem Tatsachenmaterial ergibt sich im wesentlichen, daß die Kohle aus der tertiären subtropischen Flora entstanden ist, wobei die Wachse und Harze der Pflanzen unter gewissen chemischen Umwandlungen — jedoch im ganzen unter Beibehaltung ihres chemischen Grundcharakters — das Bitumen bildeten², während die nichtbituminösen schwarzen Kohlenbestandteile (Humine bzw. Huminsäuren) aus der Cellulose oder aus dem Lignin oder aus beiden durch stärkere chemische Veränderungen hervorgegangen sind.

Im einzelnen ist die Frage, aus welchem Urmaterial (Lignin oder Cellulose oder beide) und auf welche Weise speziell das Nichtbitumen entstanden ist, lebhaft umstritten und läßt sich auch durch die mehrfach, z. B. von Bergius³, Marcusson⁴, Berl⁵

¹ Buchliteratur: Scheithauer: Industrie der Mineralöle; E. Graefe: Die Braunkohlenteerindustrie. Halle: Wilhelm Knapp. Scheithauer-Graefe: Die Schwelteere, 2. Aufl. Leipzig: Otto Spamer 1922; A. Fürth: Braunkohle und ihre chemische Verwertung. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1926; Erdmann-Dolch: Die Chemie der Braunkohle, 2. Aufl. Halle: Wilhelm Knapp 1927.

² Fast reine wachsartige Ablagerungen kamen unter der Bezeichnung Pyropissit früher in der Nähe von Weissenfels vor. Die Lager sind aber nach der vorhandenen Kenntnis abgebaut.

³ Bergius: Naturwiss. 16, 1 (1928).

⁴ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. 31, 237 (1918); 32, 114 (1919); Ber. 54, 542 (1921); Ztschr. angew. Chem. 34, 437 (1921); 35, 165 (1922); 40, 1233 (1927).

⁵ E. Berl, A. Schmidt u. H. Koch: ebenda 43, 1018 (1930); 44, 329 (1931); 45, 517 (1932); Berl u. Schmidt: Liebig's Ann. 461, 192 (1928); 493, 97, 124, 135 (1932).

und Terres¹ unternommenen Versuche zur künstlichen Herstellung von „Kohle“ nicht entscheiden, da die chemische Natur der Humine und Huminsäuren noch nicht so weit erforscht ist, daß die Identität der künstlichen mit der natürlichen Kohle sicher beurteilt werden kann. Die Auffassung, daß das Lignin allein das wahre Urmaterial der Kohle gebildet habe, wird hauptsächlich von F. Fischer² und seinen Mitarbeitern vertreten, und zwar auf Grund der chemischen Verwandtschaft zwischen dem Lignin und den Huminsäuren (soweit die Natur dieser Stoffe schon bekannt ist); die Cellulose soll bei der Inkohlung des Lignins durch Methan-gärung oder durch Hydrolyse zu einfacheren Zuckerarten³ völlig abgebaut worden sein. Da das Lignin selbst aber von maßgebenden Forschern⁴ als Alterungsprodukt der Cellulose angesehen wird, welche hierbei aus einem offenkettigen (bzw. furan-artigen, also heterocyclischen) in ein zum Teil aromatisches Produkt übergeht, so würde auch die Lignintheorie letzten Endes auf Cellulose als Urmaterial der Kohle zurückführen. Bei der Umwandlung der Cellulose in Lignin bzw. Huminsäuren sollen nach F. Ehrlich⁵ die Pektinstoffe eine bedeutende Rolle spielen. Berl (l. c.) nimmt für die Humuskohlen (Steinkohlen) ausschließlich Cellulose (lignin-arme niedere Pflanzen), für Braunkohle dagegen Holz, d. h. Lignin und Cellulose, als Ausgangsstoffe an. Die Anschauung, daß sowohl Lignin wie Cellulose an der Kohlebildung maßgebend beteiligt sind, wird auch von Terres, W. Fuchs⁶ und J. Herzenberg⁷ vertreten. Terres sieht ferner auch in den N-haltigen Proteinen Ausgangsstoffe für die Bitumina, welche bei fortschreitender Inkohlung mit den Zersetzungsprodukten der Cellulose reagieren. Er betrachtet aber auch, in ähnlichem Sinne wie dies — aus geologischen Gründen — Taylor⁸ tut, den zoophytogenen Faulschlamm als gemeinschaftliche Quelle von Steinkohle, Braunkohle und Erdöl, womit eine Verknüpfung der Lignin- und Cellulose-theorie gegeben scheint.

II. Technologisches.

(Neubearbeitet von F. Frank und G. Meyerheim.)

Die bituminöse Braunkohle wird durch Schwelen auf Grudekoks, Teer und evtl. Gas oder durch Extraktion auf Montanwachs und Restkohle verarbeitet. Für die Schwelung wird Kohle verwendet, die, auf Rohkohle mit etwa 50 % Wassergehalt bezogen, 4,5–8 % Teer ergibt. Kohlen mit geringerer Teerausbeute als 4,5 % werden als Feuerkohlen bezeichnet und verwendet. Extraktionswürdig ist eine Kohle, wenn sie im getrockneten Zustand (15 % Restwasser) über 8 % lösliches Wachsbitumen enthält.

1. Gewinnung des Teeres.

Der Braunkohlenteer wurde bis vor wenigen Jahren ausschließlich als Schwelteer bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen im Rolle-Ofen⁹

¹ E. Terres u. W. Steck: Gas- u. Wasserfach 73, Sonderheft, S. 9 (1930); E. Terres: Angew. Chem. 45, 151 (1932), Vortr. 3. internat. Kohlenkonferenz Pittsburg, Nov. 1931.

² F. Fischer u. H. Schrader: Entstehung und chemische Struktur der Kohle, 2. Aufl. Essen: W. Girardet 1922.

³ R. Lieske u. K. Winzer: Brennstoff-Chem. 12, 205 (1931); Horn u. Suster-mann: ebenda 12, 405 (1931).

⁴ Klason, v. Fellenberg, F. Ehrlich u. a.

⁵ F. Ehrlich: Zellstoff u. Papier 10, 21 (1930); Cellulose-Chem. 11, 140, 161, 829 (1930).

⁶ W. Fuchs: Chemie des Lignins. Berlin: Julius Springer 1926; Brennstoff-Chem. 8, 187 (1927).

⁷ J. Herzenberg: Unveröffentlicht.

⁸ Taylor: Fuel 7, 230 (1928); Journ. I.P.T. 15, 372 (1929).

⁹ Zuerst eingeführt 1858 in der Fabrik Gerstewitz bei Halle (Briefl. Mitt. von D. Eisenlohr, 20. 5. 1902).

gewonnen. Das vor etwa 70 Jahren ausgebildete Rolle-Verfahren hat sich fast 60 Jahre hindurch so gut wie unverändert erhalten. Danach war es nicht mehr wirtschaftlich durchführbar, weil bei geringem Durchsatz und schlechter Wärmebilanz die so gewonnenen Schwelprodukte nicht mehr konkurrenzfähig waren. Man baut jetzt Öfen mit besserer Wärmewirtschaft und größerer Kapazität, arbeitet mit Gasspülung und mit vorgetrockneter Kohle¹.

Die Ausbeuten und Zusammensetzung der Teere sind außer vom Bitumengehalt der Kohle auch von dem angewandten Schwelverfahren (Ofenbauart, Temperatur und Betriebsgang) weitgehend abhängig². Im Vergleich zu der Teerausbeute bei der Probeschwelung nach Graefe oder Fischer (S. 531) erhält man im Rolle-Ofen 60% Teer (+ 10% Leichtöl aus den Schwelgasen), im Geisen-Ofen 95% Teer, ebensoviel beim Spülgasverfahren oder in Schwelgeneratoren. Die bei niedriger Temperatur (z. B. nach den drei letztgenannten Verfahren) gewonnenen Teere werden, analog den unter ähnlichen Bedingungen erhaltenen Steinkohlenteeren (S. 559), auch als Urteere bezeichnet.

Von den Produkten der Schwelindustrie werden hier nur die Teere und die Gase, soweit sie bei der Verarbeitung Öle liefern, beschrieben.

Die Teere werden aus den dampfförmigen Schwelprodukten durch geeignete Kühlvorrichtungen, Waschflüssigkeiten, z. B. Rohteere selbst, durch Stoßscheider, Tropfenfänger und auf elektrostatischem Wege ausgeschieden. Als Kühlvorrichtungen dienen luftumspülte oder wasserberieselte Rohrtouren und zum Teil Wassereinspritzungen. Zum wirksamen Auswaschen der Teernebel verwendet man die Zentrifugalwäscher nach Theissen, Ströder, Feld, Hager und Weidmann, Bamag usw., zuweilen auch noch den in Steinkohlen-Gasanstalten gebräuchlichen Pelouze-Teerscheider. Da bei der wirksamen Kühlung vielfach das Wasser zusammen mit dem Teer und dem fast unvermeidlichen Flugstaub ausfällt, so hält man die ersten Teerabscheidungsapparate so warm, daß der Taupunkt des Wassers noch nicht erreicht wird. Infolgedessen gehen mit dem Wasserdampf und den Gasen die niedrigsiedenden Öle durch die Abscheidungsgefäße und wurden auch früher nicht besonders gewonnen. Bei dem starken Bedürfnis für heimische niedrigsiedende Treibstoffe hat man die verschiedenen bekannten Waschverfahren, bei denen man mit Teeren und Ölen die Gase auswäscht (vgl. oben), auch in dieser Industrie mit Erfolg angewendet. Für den gleichen Zweck benutzt man auch das erwähnte elektrostatische Verfahren, das besonders gut gestattet, stufenweise unter angepaßten Temperaturen zu arbeiten. Man kann so zunächst oberhalb des Taupunktes des Wasserdampfes den Paraffin-Teer mit dem Flugstaub wasserfrei zur Abscheidung bringen. In weiteren Stufen kann dann das gekühlte Gemisch von Wasser und Leichtöl aus dem Gas-Dampfgemisch ausgeschieden und das Restgas, welches nun wasserdampfarm ist, der Ölwäsche, der Adsorption durch aktive Kohle (I. G., Bamag, Lurgi u. a.), bei trockenen Gasen auch der Adsorption durch Silica-Gel oder der Tiefkühlung (Bronn-Linde) und dann nach weiterer Reinigung der Verwendung als Leucht- und Heizgas zugeführt werden.

Die Gewinnung des eigentlichen Teeres in wasserfreiem oder doch sehr wasserarmem Zustand (möglichst nicht über 1% Wasser) ist eine wirtschaftlich und technisch berechtigende Forderung. Die leichten Öle, die bei

¹ Entwicklung der Schwelöfen: Thau: Die Schwelung von Braun- und Steinkohle, S. 40f. Halle: Wilhelm Knapp 1927; Heinze: Entwicklung und Stand der Schwelindustrie in Deutschland. Von den Kohlen und den Mineralölen, Bd. 2, S. 109f. 1929; Heinze: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 73, 524 (1929); Seidenschneur: Braunkohlenarch. 33, 1 (1931).

² Thau: l. c., S. 107f. u. Scheithauer: Die Schwelteere, l. c.; Arnemann: Ztschr. angew. Chem. 37, 713 (1924).

der weiteren Behandlung der zunächst gasförmigen Produkte durch elektrostatische Behandlung, in der Ölwäsche, Kühlung oder Adsorption abfallen, werden in normaler Weise abgeschieden und meist auf Treibstoffe für Explosionsmotoren verarbeitet.

2. Aufarbeitung des Teeres.

Es wurde mehrfach vorgeschlagen, den Teer ohne direkte Destillation durch Umlösen¹ in organischen Lösungsmitteln und Abdestillieren der letzteren aufzuarbeiten.

In der Praxis werden aber bis heute die Rohteere und Rohleichtöle durch Destillation verarbeitet, soweit überhaupt die Aufarbeitung zur Zeit noch wirtschaftlich ist. Ein beträchtlicher Teil der Rohstoffe wandert nämlich ohne weitere Vorbehandlung in die Hydrier-Spaltanlagen, in denen er hauptsächlich in leichte und schwere Treibstoffe, zum Teil unter Wasserstoffanlagerung, aufgespalten wird².

Die normale Destillation der Teere wird nach gut durchgeführter Entwässerung je nach der Menge der zu verarbeitenden Rohstoffe in Gußblasen von 3—6 cbm Nutzinhalt oder in ebenfalls diskontinuierlich arbeitenden schmiedeeisernen Blasen, die jetzt meist über 20 cbm fassen, ausgeführt. An den wenigen Stellen, die größere Teermengen verfügbar haben, wird in kontinuierlichen Systemen, z. B. Steinschneider-Porges (Brünn-Königsfeld) oder in Röhrenkesseln (Pipe stills) (Pintsch, Borrmann, Foster, McKee u. a.) unter Anwendung von 540 bis höchstens 600 mm Vakuum gearbeitet.

Die Destillation wird unter dem Gesichtspunkt der Paraffinanreicherung geführt. Man trennt die Destillate zunächst in ölige und Paraffinmasse. Die letztere wird nach entsprechender Krystallisation durch Pressung oder neuerdings meist durch den Schwitzprozeß von den begleitenden weichparaffinartigen und flüssigen Anteilen getrennt. Diese werden durch wiederholte Redestillation in feste und flüssige Anteile, also Paraffine und Öle, geschieden und danach, mit dem Erst-anfall vereinigt, auf Handelsprodukte: Treibstoff (Braunkohlenkraftstoff), Solaröl, Dieselöl, Gasöl, Paraffinöl (Gelböl), dunkles Paraffinöl, Paraffin für Kerzen usw., auf Begleitstoffe, wie Kresol, Basen, und Spezialprodukte, wie Schmieröle³, verarbeitet⁴. Von besonderer Bedeutung für die Aufarbeitung der Destillate ist die Extraktion der Kresole durch das sog. Spritverfahren Riebeck-Krey⁵, welches von Bube-Heinze-Pfaff weiter ausgebaut wurde und als Spritextrakt das sog. Fresol liefert.

III. Physikalische Eigenschaften des Schwelteers.

Braunkohlenschwelteer ist bei Zimmertemperatur butterartig fest, gelblichbraun bis dunkelbraun und riecht kreosotartig, zum Teil auch nach

¹ Vgl. Erdmann-Dolch: Chemie der Braunkohle, 2. Aufl., S. 175f. Halle: Wilhelm Knapp 1927 (Singer, Seidenschnur, Erdmann, Seidenschnur-Schmidt, Riebeck-Krey usw.).

² Normale Crackverfahren, z. B. Dubbs: D.R.P. 370470 (1919), Carburöl-Verfahren, s. K. Bender: Petroleum 25, 1187 (1929). Katalytisches Hydrier-Verfahren der I. G. s. Galle: Hydrierung der Kohlen, Teere und Mineralöle, 1932. S. 68f.; Bergius u. a.: D.R.P. 301231 (1913), und vielerlei andere Vorschläge.

³ Schmieröl ist durch weitere und wiederholte Konzentration aus dem entparaffinierten dunklen Paraffinöl (DEA-Rositz, Bube usw.) oder durch Polymerisation mit Zinkchlorid oder ähnlich wirkenden Stoffen (nach Krey) gewinnbar.

⁴ Über die Einzelheiten der Aufarbeitung und der Produkte des Handels siehe z. B. Scheithauer-Graefe: Industrie der Mineralöle; Erdmann-Dolch: Die Chemie der Braunkohle, S. 166f.; J. Redwood: Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte.

⁵ Riebeck: D.R.P. 232657 (1910).

Schwefelwasserstoff. Er hat d_{40} 850/1000 g/l und ist bei 40° leichtflüssig; sein Erstarrungspunkt liegt je nach der Zusammensetzung zwischen + 15 und + 30°. Der Teer beginnt bei gewöhnlichem Druck zwischen 60 und 130° zu siedeln. Im allgemeinen geht die Hauptmenge der Destillate zwischen 250 und 350° über.

IV. Chemische Zusammensetzung der Schwel- und Generatorsteere und spezielle Methoden zu ihrer Ermittlung.

(Neubearbeitet von J. Herzenberg.)

Sowohl im Schwel- wie im Generatorsteer der Braunkohle finden sich zahlreiche organische Körperklassen, z. B. gesättigte, ungesättigte, aromatische, hydroaromatische, naphthenische und Terpenkohlenwasserstoffe, Thiophene, Ketone, Ester höherer und niederer Säuren, Carbonsäuren, Phenole, Basen, sowie die chemisch noch wenig definierten Harz- und Asphalstoffe.

Der Teer dürfte nach den heutigen Anschauungen im wesentlichen aus dem Wachs- und Harzbitumen der Braunkohle entstehen, während die Huminsäuren nur verschwindende Teermengen beim Verschwelen geben, die vielleicht auf die genannten, in den Huminsäuren in kleinen Mengen verbliebenen bituminösen Begleitstoffe der Braunkohle zurückzuführen sind.

Die nachstehend beschriebenen Methoden zum Nachweis der einzelnen Bestandteile bzw. Körperklassen der Braunkohlenteere können mit gewissen Abänderungen, die sich aus der chemischen Natur der Teere ergeben, auch für die systematische Untersuchung anderer, aus der trockenen Destillation oder Vergasung von Steinkohlen, bituminösem Schiefer, Torf usw. hervorgegangenen Teere, zum Teil auch bei der Untersuchung von Erdölen oder synthetischen Produkten herangezogen werden.

1. Die Basen des Teeres, ihre Trennung und Abscheidung.

a) Ursprung der basischen Stoffe.

Der Ursprung der basischen Stoffe der Teere, in denen Pyridin- und Chinolinhomologe vorwiegen, dürfte in Eiweißspaltungsprodukten zu suchen sein, welche sich während des Inkohlungsverganges durch Fäulnis oder Bakterientätigkeit aus dem Pflanzenkörper bilden.

Derartige Eiweißspaltungsprodukte konnten aus Torf, dessen Stickstoff zu etwa 70% in Form von Mono- und Diaminosäuren vorliegt, durch Extraktion mit verdünnten Säuren gewonnen werden¹, und zwar neben Tyrosin (p-Oxyphenyl- α -amino-propionsäure) Leucin (α -Amino-isobutylessigsäure) und Isoleucin (α -Amino- β -methyl-valeriansäure)², während Suzuki³ auch Diaminosäuren auffand. Bei weitergehender Zersetzung spalten sich die Aminosäuren in NH_3 und Fettsäuren, welche schließlich in CO_2 , CH_4 und Wasserstoff zerfallen.

¹ Jodidi: Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 396 (1910).

² Robinson: ebenda **30**, 664 (1908).

³ Suzuki: Bull. Coll. Agric. Tokio **7**, 513 (1907).

b) Vergleich mit den Basen anderer Teere.

Die Basen des Braunkohlenteeres sind im wesentlichen identisch mit denen anderer Urteere, wie Torfteer, Schieferteer u. a. m., und unterscheiden sich von denen der Hochtemperaturteere (Gasteer und Kokerteer) nur durch ihren Reichtum an Homologen. Durch die hohe Temperatur der Verkokung werden die Seitenketten zum großen Teile abgespalten, so daß in Hochtemperaturteeren Pyridin und Chinolin als solche überwiegen, während sie in den bei niedriger Temperatur erhaltenen Schwelteeren gegenüber ihren Homologen völlig zurücktreten. Die technische Aufarbeitung der Schwelteerbasen, die ein nur schwer entwirrbares Gemisch von Homologen darstellen, ist daher unwirtschaftlich.

c) Bestimmung der Gesamtmenge der Rohbasen.

Der nötigenfalls mit etwas Äther oder Benzol verdünnte Rohteer (1—2 l) wird mehrere Male mit verdünnter (etwa 10%iger) Salz- oder Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis der saure Auszug beim Übersättigen mit Natronlauge kein wasserunlösliches Öl mehr abscheidet, bzw. nicht mehr den meist sehr charakteristischen Geruch der freien Basen zeigt. Dies ist zu beachten, da manche Basen (niedere aliphatische Amine sowie Pyridin) in Wasser leicht löslich sind. Die aus dem schwefelsauren Auszug mittels Natronlauge in Freiheit gesetzten Basen werden in Äther aufgenommen, die Lösung mit Na_2SO_4 oder K_2CO_3 (nicht mit CaCl_2 , das mit manchen Basen Additionsverbindungen bildet!) getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel vorsichtig abdestilliert. Das Gewicht des Rückstandes gibt die Menge der in Wasser nicht löslichen Basen.

Um auch die beim Ausäthern in der wässrig-alkalischen Lösung bleibenden Basen (Ammoniak und die niedrigsten aliphatischen Amine) zu bestimmen, destilliert man diese in eine Absorptionsvorlage, die mit einer bekannten überschüssigen Menge 0,1-n HCl beschickt ist, und titriert den Säureüberschuß durch 0,1-n NaOH mit Methylorange als Indicator zurück. Die so gefundenen — fast immer nur sehr geringen — Mengen von Basen gebundener HCl werden auf Gramm Ammoniak umgerechnet (1 cem 0,1-n HCl = 1,7 mg NH_3).

Die Gesamtmenge der Rohbasen betrug bei einem Schwelteer (Großbetrieb¹) der Riebeckischen Montanwerke 0,43%, nach Hoering bei einem Torfteer 0,51%.

d) Isolierung einzelner Glieder der Pyridin- und Chinolinreihe.

Hierzu werden 1. die Bildung gut krystallisierender Doppelsalze der Basen mit Quecksilber-, Cadmium-, Platin- und Goldchlorid, sowie 2. die fraktionierte Ausfällung der Pikrate und Styphnate mit Pikrinsäure bzw. Dinitroresorcin benutzt².

α) Trennung und Charakterisierung der Pyridinbasen des Braunkohlenteeröls nach Ruhemann und Volmer:

Die Rohbasen wurden aus einer eisernen Blase so lange abdestilliert, wie noch keine Zersetzung erfolgte, zur Reinigung einige Male in verdünnter H_2SO_4 gelöst, durch Kalilauge in Freiheit gesetzt, mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und nach Abdestillieren des Äthers 20mal bei gewöhnlichem Druck von 10 zu 100 fraktioniert destilliert.

Die salzsaure Lösung von 50 g der auf diese Weise erhaltenen Fraktion 160 bis 170° wurde mit kaltesättigter, wässriger Quecksilberchloridlösung versetzt. Die nach einiger Zeit ausfallenden krystallinischen Doppelsalze (unter dem

¹ Ruhemann u. Volmer: Braunkohle 23, 505 (1924/25).

² Ladenburg: Ber. 21, 286 (1888); Doebner: ebenda 28, 106 (1895).

Mikroskop als Gemische erwiesen) wurden aus schwach angesäuertem Wasser mehrfach fraktioniert krystallisiert, bis die ausgeschiedenen Krystalle nach 3maligem Umlösen konstante Schmelzpunkte zeigten.

Diese Quecksilberdoppelsalze, bei den Picolinen z. B. $C_5H_4(CH_3)N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$, sind durch Quecksilberbestimmung und Schmelzpunkt hinreichend charakterisiert. Aus ihnen können die Basen durch Kalilauge in Freiheit gesetzt und zur Bestimmung der Lage der Seitenketten durch Oxydation mit verdünnter $KMnO_4$ -Lösung in die entsprechenden, gut krystallisierenden Pyridincarbonsäuren übergeführt werden.

β) Bei der Abscheidung der Chinoline und ihrer Homologen aus den höhersiedenden Fraktionen des Basengemisches sind die sie begleitenden Anilin-homologen vorher zu zerstören, am besten nach Ahrens¹ durch Oxydation mit Kaliumbichromat.

Für die weitere Trennung der Chinolinbasen erweist sich weder die Überführung in Quecksilberchloriddoppelsalze noch die Fällung mit wässriger Pikrinsäurelösung als geeignet, da sie teilweise harzige und ölige Ausscheidungen geben. Dagegen führt die fraktionierte Fällung mit kaltesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung zum Ziel.

γ) Die Trennung der Basen voneinander, insbesondere der Chinolin-homologen des Braunkohlenteeres, ist mit größten Schwierigkeiten verbunden; so war es z. B. in einigen Fällen notwendig, die fraktionierte Krystallisation der Pikrate einige hundert Male zu wiederholen, ehe man zu einheitlichen Produkten gelangte. Sie kann daher nur dann mit Aussicht auf Erfolg durchgeführt werden, wenn genügend große Mengen an Ausgangsmaterial zur Verfügung stehen.

Auf ähnliche Weise hat Takashi Eguchi² in einer sehr eingehenden Untersuchung die Pyridinbasen eines mandschurischen Schiefertees (Fushun) getrennt und eine sehr große Zahl von Homologen, darunter Trimethyl-, Tetramethyl- und Dimethyl-äthyl-pyridine isoliert. Aus der Fraktion 200—202° schied er eine Base (Kp. = 199,8°) ab, der er den Namen Pyrindan und die Formel



C_8H_9N erteilt, da sie bei der Oxydation Chinolinsäure liefert.

δ) Von sonstigen Basen sind in erheblichem Maße im Braunkohlenteer nur noch Anilin und seine Homologen vertreten. Ersteres wird als Azofarbstoff durch Kupplung mit β-Naphthol abgeschieden³.

Aus dem Farbstoff kann die freie Base abgeschieden werden durch Erwärmen desselben mit Zinnchlorür und Salzsäure, Übersättigung der klaren Lösung mit NaOH und Übertreiben des gebildeten Anilins mit Wasserdampf. Das übergehende Öl gibt die charakteristischen Anilinreaktionen, wie die Chlorkalk- und die Isonitrilreaktion.

e) Im Braunkohlenteer aufgefundene cyclische Basen.

Pyridin und seine Homologen sind von Krey⁴, Ladenburg⁵ und Ihlder⁶, von letzterem noch die 3 isomeren Picoline, 4 Lutidine: 1,3-, 1,4-, 1,5-, und 2,3-Dimethyl-pyridin, sowie das symmetrische Trimethyl-pyridin (Collidin) nachgewiesen worden. In den höhersiedenden Fraktionen fand Doebner⁷ nur Chinolin. In mitteldeutschem Schwelteer bestätigten Ruhemann und Volmer⁸ die früheren Ergebnisse hinsichtlich

¹ Ahrens: Ber. 28, 795 (1895).

² Takashi Eguchi: Bull. chem. Soc. Japan 2, 176 (1927); 3, 227 (1928); C. 1927, II, 1223; C. 1929, I, 330.

³ Oehler: Ztschr. angew. Chem. 12, 562 (1899).

⁴ Krey: Ber. 28, 106 (1895). ⁵ Ladenburg: ebenda 21, 286 (1888).

⁶ Ihlder: Ztschr. angew. Chem. 17, 524, 1670 (1904).

⁷ Doebner: Ber. 28, 106 (1895). ⁸ Ruhemann u. Volmer: l. c.

der Pyridinhomologen und stellten neben Chinolin Isochinolin, ein Monomethyl-chinolin, drei isomere Dimethylchinoline und ein Trimethylchinolin fest.

Die Anwesenheit von Pyrrol und seinen Homologen ist in den leichtsiedenden Fraktionen des Teeres durch die charakteristischen Farbreaktionen desselben wahrscheinlich gemacht worden.

Anilin und seine Homologen wurden von Oehler¹ nachgewiesen, während das Vorhandensein von Nitrilen, insbesondere der sehr giftigen Isonitrile, noch zweifelhaft erscheint.

2. Abscheidung und Trennung der sauren Bestandteile aus dem Teeröl.

a) Trennung von Carbonsäuren und Phenolen.

Die in Natronlauge löslichen Anteile des Braunkohlenteeröles enthalten die in relativ geringer Menge vorkommenden Carbonsäuren, beim Braunkohlenteer sowohl aus aliphatischen als auch aus cyclischen Säuren bestehend, und große Mengen Phenole, die im Schwelteer meist nur 15 bis 30 %, im Generatorsteer jedoch bis zu 50 % und darüber ausmachen können.

Die Carbonsäuren können im allgemeinen infolge ihrer starken Acidität durch CO_2 aus ihren Salzen nicht frei gemacht werden und sind somit durchweg sodalöslich, was bei den meisten Teerphenolen nicht der Fall ist. Doch ist der saure Charakter der letzteren je nach Art und Zahl der Substituenten sehr verschieden; er nimmt z. B. bei den Homologen mit steigendem Mol.-Gew. stark ab, wie auch die Hydrolyse der Phenolate zeigt, während umgekehrt die Vermehrung der OH-Gruppen bei den Polyoxybenzolen (Brenzcatechin, Pyrogallol usw.) die Acidität bis zur Sodalöslichkeit erhöhen kann. Wenn somit Sodalösung eine scharfe Trennung der Carbonsäuren von den Phenolen nicht ermöglicht, so genügt sie doch für die meisten praktischen Zwecke.

b) Charakter und Ursprung der Carbonsäuren.

Während die im Steinkohlenteer in sehr geringem Maße vorkommenden Säuren, Essigsäure und Benzoesäure, hauptsächlich durch Verseifung der entsprechenden Nitrile sich bilden, sieht man als Ursprung der im Braunkohlenteer reichlicher auftretenden Carbonsäuren das sauerstoffreiche Bitumen, insbesondere die Harzanteile desselben, an. Dementsprechend besitzt nur ein kleiner Teil dieser Säuren aliphatische Struktur; so konnten aus 4600 g Generatorsteeröl nur 20 g wasserdampf-flüchtige Säuren isoliert werden, während der größere, mit Wasserdampf nicht flüchtige Teil (109 g) Säuren der Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$ enthielt, die auch in ihrem Verhalten Halogenen gegenüber als völlig oder partiell hydrierte cyclische Carbonsäuren charakterisiert sind². Unter den wasserdampf-flüchtigen Säuren wurden von Rosenthal³ niedere Fettsäuren, wie Propionsäure, n-Buttersäure, n-Valeriansäure, nachgewiesen.

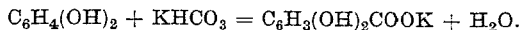
¹ Oehler: Ztschr. angew. Chem. **12**, 562 (1899).

² Ruhemann u. Avenarius: ebenda **36**, 165 (1923).

³ Rosenthal: ebenda **16**, 221 (1903).

c) Abscheidung der Carbonsäuren.

Die Carbonsäuren werden dem von Basen befreiten Teer durch mehrmaliges Ausschütteln mit verdünnter (5%iger) wässriger Sodalösung entzogen. Auch Polyoxybenzole, welche die OH-Gruppen in m-Stellung enthalten (z. B. Resorcin) können allerdings beim Erwärmen mit Alkalibicarbonaten in Oxycarbonsäuren umgewandelt werden¹:



Die Säuren werden aus der alkalischen Lösung durch verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und der Äther abdestilliert. Aus dem Gewicht des Rückstandes ist der angenäherte Prozentgehalt des Rohteers an wasserunlöslichen Carbonsäuren zu berechnen.

Die niedrigstmolekularen aliphatischen Säuren, von denen Essigsäure im Braunkohlenteer selbst allerdings nicht vorkommt, sind in Wasser so leicht löslich, daß sie bei vorstehendem Verfahren nicht mit in die Ätherschicht übergehen. Um sie von der schwefelsauren Lösung zu trennen, leitet man in diese (nach Entfernung der übrigen Säuren) so lange Wasserdampf ein, bis das Destillat nicht mehr sauer reagiert, und neutralisiert das Destillat durch Titration mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Durch Eindampfen, Trocknen und Wägen des Rückstandes, von dem man die zum Titrieren

des Destillats benutzte Menge $\frac{\text{Ba}}{2} - 1$, d. h. 67,7 mg pro ccm verbrauchte n-Barytlauge, abzieht, erhält man die Menge der an Ba gebundenen, im wässrigen Auszug enthalten gewesenen Fettsäuren. Von den wasserunlöslichen Carbonsäuren lassen sich nur die nicht zu hoch siedenden Anteile unzersetzt im Vakuum destillieren². Man führt daher besser das Säuregemisch vor der Fraktionierung in die bei vermindertem Druck temperaturbeständigen Methylester über, z. B. durch Einleiten von Salzsäuregas in die methyalkoholische Lösung der Teersäuren; durch Verseifen der erhaltenen Esterfraktionen können die Säuren als solche erhalten und identifiziert werden.

d) Abscheidung der Phenole.

Die Abscheidung der Phenole des Braunkohlenteers ist erheblich schwieriger als die dementsprechende Verarbeitung der Hochtemperaturteere, da — ähnlich wie bei den Basen und Kohlenwasserstoffen — auch bei den Phenolen die niederen Homologen ihrer Menge nach gegenüber den höheren zurücktreten, letztere jedoch sehr instabil sind und sich sehr leicht, schon bei der Destillation im Vakuum, unter Wasserabspaltung zu festen, harzigen, nicht mehr destillierbaren Produkten (Phenolharzen) kondensieren.

Aber auch der Natronlauge gegenüber zeigen die einzelnen Phenolhomologen ein recht verschiedenes Verhalten, das sich aus ihrer in weiten Grenzen schwankenden Acidität erklärt und ferner aus der Eigenschaft der Phenolate, in konz. Lösungen erhebliche Mengen Neutralöl zu lösen; so enthält das technische „Kreosot“ bis zu 40 % neutrale Bestandteile.

Man muß daher bei der Extraktion der Phenole mit verdünnter, 5–10%iger Natronlauge arbeiten, wodurch auch störende Emulsionen zum Teil vermieden werden. Die wenigen in Lösung gehenden neutralen Bestandteile werden der alkalischen Flüssigkeit mit möglichst wenig Äther oder Benzol entzogen, da die Salze der schwach sauren Phenolhomologen selbst in alkalischer Lösung weitgehend hydrolysiert sind; die Phenole können daher aus letzterer mit Äther extrahiert und auch mit Wasserdampf so lange übergetrieben werden, bis sich das Hydrolysen-

¹ Kostanecki: Ber. 18, 3202 (1885).

² Die hier in Frage kommenden cyclischen Säuren sind viel unbeständiger als die normalen Fettsäuren, die sich bei gutem Vakuum bis zu C_{30} und höher völlig unzersetzt destillieren lassen (vgl. S. 709).

gleichgewicht eingestellt hat, d. h. bis die freiwerdende Natronlauge die Hydrolyse des Natriumphenolats praktisch aufgehoben hat; diese Erscheinung konnte insbesondere an 1,3,2-Xylenol, Mesityl, Pseudocumenol, Thymol und Carvacrol beobachtet werden¹.

Die stark sauren Phenole, wie Carbonsäure, Brenzcatechin, Resorcin, sind in Wasser weitgehend löslich, so daß bei Tieftemperaturteeren ihr Gehalt im Schmelzwasser oft höher ist, als im Teer selbst.

e) Trennung der Phenole des Braunkohlenteeres voneinander.

Diese Aufgabe ist besonders schwierig, da, wie oben bemerkt, eine weitgehende Fraktionierung nur bei den niederen Homologen, den Kresolen und Xylenolen, durchführbar ist und die hochsiedenden Anteile, unter diesen zweifellos auch Phenole mit ungesättigten Seitenketten, auch bei schonender Vakuumdestillation durch Kondensation an der OH-Gruppe und Polymerisation an den ungesättigten Bindungen weitgehend in nicht mehr destillierbare, harzige Produkte umgewandelt werden. Die Bildung solcher „Phenolharze“ wird durch die Gegenwart von Metallen katalytisch begünstigt, so daß die Braunkohlenteerphenole aus Glasgefäßen destilliert werden müssen. Durch Schutz der labilen OH-Gruppe, sei es durch Umwandlung in Methyläther mit Dimethylsulfat oder in Essigsäure- und Benzoesäureester, kann die Bildung derartiger Kondensationsprodukte bei der Destillation allerdings weitgehend zurückgedrängt werden.

Infolge dieses eigenartigen Verhaltens der Braunkohlenteerphenole ermöglichen die bisherigen Methoden nur eine Trennung der niedrigsiedenden und mittleren Fraktionen, während die Konstitution der hochsiedenden, den Hauptteil des Gemisches bildenden Phenole bisher völlig unbekannt ist.

Die zur Trennung der Phenolgemische dienenden Methoden beruhen in erster Linie auf der Umwandlung der OH-Gruppe in gut krystallisierende Derivate, z. B. durch Kondensation mit Phenylisocyanat oder Harnstoffchlorid in Carbaminsäureester oder durch Umsetzung mit Chloressigsäure zu Arylglykolsäuren. Neuerdings ist von H. Brückner² auch die von Raschig ursprünglich für die Trennung der Kresole angewandte Methode der Spaltung des Phenolsulfosäuregemisches mit Wasserdampf bei charakteristischen Temperaturen so weit ausgearbeitet worden, daß, wenigstens im Kokereiteer, die Trennung der 6 isomeren Xylenole möglich wurde.

z) Trennung von Phenolen über die Carbaminsäure- und Allophansäureester.

Der Trennung der verschiedenen Phenolhomologen voneinander muß eine fraktionierte Destillation vorangehen. Wenn diese auch keine vollständige Trennung herbeiführt, so ist doch die Benutzung von in engen Grenzen (etwa 5°) siedenden Fraktionen die Vorbedingung für eine weitere Reinigung, wie sie z. B. von Ruhemann und Avenarius³ beschrieben wird. Nach dem von ihnen angewandten Gattermannschen Verfahren läßt man Harnstoffchlorid $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ mehrere Stunden bei Zimmertemperatur auf die absolut-ätherische Lösung der Phenole

¹ Steinkopf u. Höpner: Journ. prakt. Chem. **113**, 137 (1926); Klages: Ber. **32**, 1517 (1899).

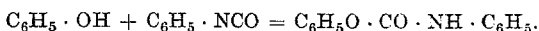
² H. Brückner: Ztschr. angew. Chem. **41**, 1043, 1062 (1928); Erdöl u. Teer **4**, 562, 580, 598 (1928).

³ Ruhemann u. Avenarius: Ztschr. angew. Chem. **36**, 165 (1923).

einwirken und erhält, nach Verdampfen des Äthers und Verrühren des Rückstandes mit Wasser zur Entfernung des gebildeten Salmiaks, die gut krystallisierenden Carbaminsäureester $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OAr}$, bzw. bei Überschuß von Harnstoffchlorid die ebenfalls krystallisierten Allophansäureester $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{COOAr}$ der Phenole. Diese, auch bei Anwendung engbegrenzter Phenolfractionen noch nicht einheitlichen Körper lassen sich durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol oder Petroläther (bzw. Methylalkohol für die Allophanate) weiter reinigen und so wenigstens teilweise in chemisch einheitliche Verbindungen überführen. Ihre Zusammensetzung ist durch die Elementaranalyse zu ermitteln. Durch mehrstündiges Kochen mit Wasser unter Rückfluß werden die Ester wieder in Phenole und Cyansäure (bzw. NH_3 und CO_2) gespalten, wodurch man die freien Phenole in reinem Zustand isolieren kann.

Auf diesem Wege wurden von den genannten Autoren aus mitteldeutschem Generatorteer m-Kresol, 2 Xylenole, 2 Trimethylphenole und ein Tetramethylphenol als Carbaminsäureester isoliert, ferner 1,4,5-Xylenol als Allophansäureester. Phenol selbst konnte nicht aufgefunden werden und ist jedenfalls nur in sehr geringer Menge darin enthalten, doch wurde die Anwesenheit von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten wahrscheinlich gemacht.

Fromm und Eckard¹ stellten nach Weehuizen die Phenylcarbaminsäureester (Phenylurethane) dar durch Anlagerung von Phenylisocyanat an die Phenole:



1—2 g der gut getrockneten Phenolfraction werden in 6—8 g der von 170—200° siedenden Fraktion galizischen Petroleums gelöst und mit 1—2 g Phenylisocyanat $\frac{1}{2}$ h lang unter Rückfluß gekocht. Das ausfallende Phenylurethan wird abfiltriert, mit Petroläther gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Doch konnten Fromm und Eckard nach dieser Methode in einem Drehofenteer aus rheinischer Braunkohle nur m-Kresol sicher nachweisen, während die Phenylurethane der Xylenole zweifellos Gemische darstellten.

Steinkopf und Höpner² isolierten aus böhmischem Generatorteer auf demselben Wege noch 1,3,5- und 1,2,3-Xylenol; sie geben für die Phenylurethane der Phenole folgende Schmelzpunkte an:

Tabelle 108. Schmelzpunkte der Phenylurethane verschiedener Phenole.

Phenol	Schmelzpunkt des Phenylurethans °C	Phenol	Schmelzpunkt des Phenylurethans °C
Phenol	124	1,4,5-Xylenol	162
o-Kresol	144,5	o-Äthyl-phenol	141
m-Kresol	124,5	m-Äthyl-phenol	138,8
p-Kresol	114	p-Äthyl-phenol	120
1,2,3-Xylenol ³ .	176	Mesitol (2,4,6-Trimethyl-phenol)	142
1,2,4-Xylenol .	120	Pseudo-cumenol (2,4,5-Trimethyl-phenol)	111
1,3,2-Xylenol .	133	Thymol (3-Methyl-4-isopropyl-phenol) .	108
1,3,4-Xylenol .	112	Carvacrol (2-Methyl-4-isopropyl-phenol)	135
1,3,5-Xylenol .	151		

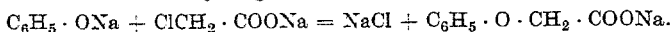
¹ Fromm u. Eckard: Ber. 56, 948 (1923).

² Steinkopf u. Höpner: Journ. prakt. Chem. 113, 137 (1926).

³ Bei den Xylenolen (Dimethylphenolen) bezeichnen die ersten beiden Ziffern die Stellungen der Methylgruppen, die 3. Ziffer die Stellung der OH-Gruppe.

β) Trennung der Phenole über die Arylglykolsäuren.

Bei der Umsetzung der Natriumphenolate mit monochloressigsäurem Natrium bilden sich unter Kochsalzabscheidung sehr gut krystallisierende Natriumsalze der Phenoxyessigsäuren:



Aus diesen werden durch Salzsäure die freien Phenoxyessigsäuren abgeschieden. Die ursprünglich für die Trennung der Kresole vorgeschlagene Methode¹ wurde später für die Trennung der niederen Phenole des Steinkohlen-Urteers wie folgt ausgearbeitet²:

10 g Kresolgemisch werden mit 27 g Chloressigsäure und 10 ccm 25%iger NaOH 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten werden die ausgeschiedenen Krystalle des p-kresoxyessigsäuren Natriums auf der Nutsche abgepreßt, aus wenig Wasser umkrystallisiert und mit verdünnter HCl zersetzt, wobei etwa 80% der Theorie fast reiner p-Kresoxyessigsäure (Schmp. 136°) erhalten werden. Das ursprüngliche, die leichter löslichen Natriumsalze der o- und m-Kresoxyessigsäure enthaltende Filtrat wird nun ebenfalls in Salzsäure gegossen, die breiartige Krystallmasse abgesaugt, in 50 ccm heißem Benzol gelöst und auf 40° abgekühlt, wobei sich o-Kresoxyessigsäure vom Schmp. 151—152°, also rein, und in einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie, abscheiden soll. Aus dem Benzolfiltrat wird durch Eindampfen die m-Kresoxyessigsäure erhalten, die aus Petroläther umkrystallisiert, eine Ausbeute von 30% an reiner Säure ergibt.

Bei anderen Teeren ist natürlich zur Erzielung der bestmöglichen Trennung die Menge des angewandten Lösungsmittels je nach dem ungefähren Gehalt an den entsprechenden Kresolen zu verändern.

So konnten Gluud und Breuer zeigen, daß Steinkohlen-Urteer ebenso wie Braunkohlenteer wenig oder kein Phenol enthält und unter den Kresolen das m-Kresol überwiegt.

Bei der Darstellung der Kresoxyessigsäuren soll die Gegenwart von Wasser möglichst vermieden werden, da sie, insbesondere bei den höher-siedenden Phenolen, deren Alkalisalze in wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert sind, die Ausbeute beeinträchtigt. Steinkopf und Höpner³ schlagen daher vor, unter völligem Wasserausschluß mit festem NaOH zu arbeiten. Dies läßt sich zwar nur bei geringen Mengen Phenol (infolge der Heftigkeit der Reaktion) durchführen, führt jedoch zu sehr guten Ausbeuten und zur guten Charakterisierung der gereinigten Phenole.

Man verrührt 5—10 g Phenol gut mit der 2,5fachen äquivalenten Menge feinst-gepulvertem NaOH im kleinen Erlenmeyerkolben, gibt 10 g Monochloressigsäure hinzu, rührt schnell um und setzt sofort einen Luftkühler auf. Die heftige Reaktion ist bald beendet; die Schmelze wird in wenig Wasser gelöst, die Arylglykolsäure mit Salzsäure ausgefällt und ausgeäthert. Zur Trennung von noch unverändertem Phenol wird die Phenoxyessigsäure zur ätherischen Lösung durch Sodalösung entzogen.

Nach diesem Verfahren konnten die letztgenannten Autoren aus einem böhmischen Generatorteer 1,4,5-, 1,3,5- und 1,2,3-Xylenol, sowie p-Äthyl-phenol abscheiden. Aus einer hochsiedenden Fraktion krystallisierte β-Naphthol aus. Wie wenig aber eine quantitative Trennung auch nur der niederen Phenole möglich ist, zeigt der Umstand, daß Steinkopf und Höpner aus den von 180—205° siedenden Phenolfractionen

¹ Lederer: D.R.P. 79514; s. Friedländer: Fortschr. d. Teerfarbenfabr. 4, 91 (1894/97).

² Gluud u. Breuer: Gesamm. Abhandl. Kenntn. Kohle 2, 236 (1917).

³ Steinkopf u. Höpner: l. c.

eines Braunkohlenschwelteers insgesamt nur 3% Phenol, o-Kresol, 4,2% m-Kresol und 5,3% p-Kresol isolieren konnten.

Tabelle 109. Schmelzpunkte der Arylglykolsäuren (nach Steinkopf und Höpner).

Phenolbasis	Schmelzpunkt der Aryl- glykolsäure °C	Phenolbasis	Schmelzpunkt der Aryl- glykolsäure °C
Phenol	98—99	1,3,5-Xylenol	86
o-Kresol	151—152	1,4,5-Xylenol	118
m-Kresol	102—103	o-Äthyl-phenol	140—141
p-Kresol	135—136	m-Äthyl-phenol	75,5
1,2-3-Xylenol	187	p-Äthyl-phenol	97
1,2-4-Xylenol	162	Mesitol	150,5 ¹
1,3-2-Xylenol	139,5	Pseudocumenol	132
1,3-4-Xylenol	141,5	Thymol	148
		Carvacrol	149

γ) Trennung der Phenole über die Arylglykolsäureester.

Um dieses Verfahren mit größeren Mengen durchzuführen und auch auf die höheren Phenolhomologen übertragen zu können, benutzten Ruhemann und Herzenberg an Stelle der Arylglykolsäuren selbst deren Äthylester, die sich unter völligem Ausschluß von Wasser in fast quantitativer Ausbeute darstellen lassen. Die Phenolfraction wird in Xylol gelöst, der siedenden Lösung wird allmählich die theoretische Menge Natrium zugesetzt, worauf mit der berechneten Menge Chloressigsäureäthylester kondensiert wird. Der durch Wasserzusatz abgeschiedene, mit Sodalösung und Wasser gewaschene Arylglykolsäureester wird mehrmals im Vakuum fraktioniert; aus den einzelnen Fraktionen werden durch Verseifung mit alkoholischem Kali die Arylglykolsäuren abgeschieden. Die Methode hat den Vorteil, daß im Gegensatz zu den sich leicht kondensierenden Phenolen selbst deren Arylglykolsäureester sich im Vakuum ohne Zersetzung fraktionieren, also weitergehend trennen lassen. Sie ist auch auf die höheren Phenole anwendbar.

δ) Trennung der Phenole über die Phenolsulfosäuren.

Während nach den bisher beschriebenen Methoden die Phenole nur zum Teil aus den krystallisierten Derivaten wiederzugewinnen waren, bei den Arylglykolsäuren sogar nur durch Erhitzen mit konz. Alkali unter Druck und bei hohen Temperaturen, gestattet die folgende Methode die leichte Wiedergewinnung der gereinigten Phenole, so daß sie auch technisch als Reinigungsmethode für Phenole in Frage kommt.

Die Methode beruht auf der Sulfonierung der Phenole bei höherer Temperatur, wobei die Sulfogruppe in p-Stellung zum Hydroxyl oder, falls diese besetzt ist, in o-Stellung eintritt, und Spaltung der entstandenen Sulfosäuren mit Wasserdampf bei bestimmten Temperaturen. Sie wurde von Raschig² für die Trennung von m- und p-Kresol vorgeschlagen und von Brückner³ weiter ausgearbeitet. Dieser zeigte insbesondere, daß die von Raschig nur ungefähr angegebenen Spaltungstemperaturen sich in recht

¹ Der Schmelzpunkt der Mesitoxy-essigsäure wird von Steinkopf und Höpner mit 131,50° zu niedrig angegeben; der Schmelzpunkt der reinen Arylglykolsäure liegt bei 150,50° (unveröffentlichte Versuche von J. Herzenberg u. Enver Ali).

² Raschig: D.R.P. 114975 (1899); C. 1900, II, 1141.

³ Brückner: Ztschr. angew. Chem. 41, 1043, 1062 (1928); Erdöl u. Teer 4, 562, 580, 598 (1928).

genauen Grenzen (s. Tabelle 110) einhalten lassen, und baute hierauf eine Trennung der Kresole und Xylenole des Kokereiteers auf.

Tabelle 110. Eigenschaften von Phenolsulfosäuren (nach Brückner).

Phenolsulfosäuren	Siedepunkt des Phenols ° C	Spaltungstemp. der Sulfosäure ° C	Löslichkeiten der Na-Salze	
			des Phenols in 25 %iger NaOH	der Aryl- glykolsäure des Phenols in Wasser
1-Oxybenzol-4-sulfosäure	183	123—126	leicht	sehr schwer
1-Methyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure . .	188	133—136	„	leicht
1-Methyl-3-oxybenzol-6-sulfosäure . .	201	116—119	„	„
1-Methyl-4-oxybenzol-3-sulfosäure . .	198	133—136	„	sehr schwer
1,2-Dimethyl-3-oxybenzol-6-sulfosäure	218	115—118	sehr schwer	„
1,2-Dimethyl-4-oxybenzol-5-sulfosäure	225	107—111	leicht	„
1,3-Dimethyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure	203	124—128	„	„
1,3-Dimethyl-4-oxybenzol-5-sulfosäure	211	121—125	„	leicht
1,3-Dimethyl-5-oxybenzol-4-sulfosäure	219	> 105	sehr schwer	sehr schwer
1,4-Dimethyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure	213	115—118	„	„
1-Äthyl-2-oxybenzol-5-sulfosäure . . .	203	> 105	leicht	„
1-Äthyl-3-oxybenzol-6-sulfosäure . . .	214	125—130	„	„
1-Äthyl-4-oxybenzol-3-sulfosäure . . .	215	> 105	„	„

Voraussetzung der Trennung ist auch hier die vorhergehende, möglichst weitgehende Fraktionierung der Phenole an einem gutwirkenden Aufsatz; sodann werden je 100 g einer Fraktion unter Zusatz der gleichen Gewichtsmenge konz. Schwefelsäure (1,34) sulfoniert, gut durchgeschüttelt und hierauf 3 h im Trockenschrank auf 103° erhitzt, damit etwa gebildete o-Phenolsulfosäure in die bei höherer Temperatur stabile p-Säure übergeführt wird. Nach dem Erkalten werden die Sulfosäuren mit soviel Wasser (in diesem Fall etwa 400—450 ccm) verdünnt, daß die wässrige Lösung bei 100—104° siedet, bei welcher Temperatur zunächst die nicht sulfonierten Anteile der Phenolfraktion mit Wasserdampf übergetrieben werden, und zwar so lange, bis das übergehende Destillat völlig klar geworden ist und keine charakteristische (violette) Eisenchloridreaktion mehr gibt. Sodann wird die Lösung bei einem nur noch sehr geringen Dampfstrom eingeeengt und dieser erst nach Erreichen der Spaltungstemperatur eines neuen Phenols wieder verstärkt. Die Temperatur kann auf 10° genau reguliert werden. Schließlich wird so lange auf 140—145° erhitzt, bis auch der Kolbenrückstand keine Eisenchloridreaktion zeigt. Aus den jeweiligen Wasserdampfdestillaten werden die einzelnen Phenole mit Äther extrahiert und nach erfolgter Destillation als Arylglykolsäuren nach der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Methode von Steinkopf und Höpner identifiziert. Einzelne Phenole, die eine gleiche Spaltungstemperatur der Sulfosäuren und auch sonst ähnliche Eigenschaften aufweisen, werden nach besonderen Methoden getrennt. So kann man o- und p-Äthyl-phenol über die Bariumsalze ihrer Sulfosäuren trennen¹, während man eine Mischung von 1,2,3- und 1,4,2-Xylenol nochmals sulfonieren und die mit Wasser verdünnte Sulfosäure in kaltesättigte KCl-Lösung eingießen muß, worauf das schwer lösliche Kaliumsalz der 1,4,2-Xylenolsulfosäure in Blättchen ausfällt.²

Auf diese Weise gelang es Brückner, die Kresole und Xylenole eines Steinkohlen-Hochtemperaturteeres zum Teil sogar annähernd quantitativ zu trennen, wobei die Sulfonierung der Phenole mit 75—80 % Ausbeute erfolgte; so konnten in der Xylenolfraktion 1,2,4-, 1,3,4- und 1,3,5-Xylenol quantitativ, 1,2,3- und 1,4,2-Xylenol nur qualitativ nachgewiesen

¹ Sempotowski: Ber. 22, 2674 (1889).

² Brückner: l. c.; vgl. auch Ges. f. Teerverwertung: D.R.P. 447 540 (1926).

werden, während sich 1,3,2-Xylenol infolge seiner sehr geringen Acidität dem Nachweis entzieht. Im Gegensatz zum Braunkohlenteer konnten Äthylphenole im Steinkohlen-Hochtemperaturteer nicht aufgefunden werden. Bei der Anwendung des Verfahrens auf die niedrigst siedenden Fraktionen eines Braunkohlengeneratorteeres wurde festgestellt¹, daß bei Abwesenheit oder Überwiegen einzelner Phenole in den Fraktionen die Spaltungstemperaturen der Sulfosäuren verschoben werden; so ging in der phenolfreien Fraktion 190—195° m-Kresol bereits von 110° an über, während die Sulfosäure des o-Kresols sich schon wenig über 120° zu spalten begann.

e) Spezielle Abscheidung und Charakterisierung einzelner Phenole (Veresterung, Alkylierung, Bromierung, Nitrierung).

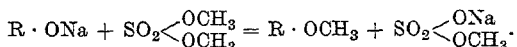
Einige Reaktionen des phenolischen Hydroxyls, wie die Veresterung und Alkylierung, leisten als Hilfsmethoden wertvolle Dienste bei der Trennung, zum Teil auch zur Charakterisierung einzelner Phenole.

Veresterung der Phenole. Hierfür kommt praktisch vor allem die Acetylierung und Benzoylierung in Frage. Sie hat den Vorteil, daß die Acetate und Benzoate, im Gegensatz zu manchen höher siedenden freien Phenolen, sich ohne Zersetzung im Vakuum weitgehend fraktionieren lassen; die Phenole selbst lassen sich aus den Esterfraktionen durch Verseifung leicht und vollständig wiedergewinnen. Acetyliert wird meist mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, benzoyliert mit Benzoylchlorid in alkalischer Lösung. Bezüglich der zahlreichen Methoden sei auf die ausführliche Zusammenstellung von H. Meyer² verwiesen.

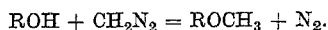
An Stelle der Essigsäure und Benzoesäure ist neuerdings auch die Borsäure vorgeschlagen worden, die in der Wärme die Phenole quantitativ in die schwerflüchtigen Triborsäureester überführt³.

Alkylierung der Phenole. Diese dient ebenso wie die Esterbildung dazu, die labile OH-Gruppe höherer Phenolhomologen zu schützen und dadurch eine weitgehende Fraktionierung zu ermöglichen.

Für die Teerphenole ist am besten die von Ullmann und Wenner⁴ angegebene Alkylierung mit Dimethylsulfat, da sie bei gewöhnlicher Temperatur und nahezu quantitativ nach folgender Gleichung vor sich geht:



Ein anderes, besonders für empfindliche Phenole geeignetes Alkylierungsmittel, das ebenfalls zu vorzüglichen Ausbeuten führt, ist das Diazomethan⁵, das meist in ätherischer Lösung benutzt wird und nach folgender Gleichung reagiert:



Es ist jedoch sehr giftig und muß infolge seiner Zersetzlichkeit jedesmal frisch aus dem käuflichen Nitroso-methylurethan dargestellt werden.

¹ J. Herzenberg u. Enver Ali: Unveröffentlichte Versuche.

² H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 4. Aufl., S. 658—669 u. 683—693. Berlin 1922.

³ H. Schmidt: Chem.-Ztg. 52, 898 (1928); A. Deppe Söhne und O. Zeitschel: D.R.P. 444640 (1924) und Zus.-Patent 448419 (1924).

⁴ Ullmann u. Wenner: Liebigs Ann. 327, 114 (1903); D.R.P. 122851 (1900).

⁵ v. Pechmann: Ber. 28, 855 (1895).

Der Grad der erreichten Alkylierung, sowie die Anzahl der in der Phenolfraktion bereits vorhandenen Methoxyle wird quantitativ nach der bekannten Methode von Zeisel bestimmt. Die ihnen zugrunde liegenden, oft mehrwertigen Phenole können durch Entmethylierung der betreffenden Fraktionen (durch längeres Kochen mit überschüssiger 48 %iger HBr *) festgestellt werden.

Abscheidung einzelner Phenole.

Als Bromderivate. Diese können nur zur Charakterisierung bereits abgeschiedener, reiner Phenole dienen, da schon geringe Verunreinigungen den Schmelzpunkt stark herunterdrücken.

Zu ihrer Darstellung werden geringe Mengen des Phenols so lange mit Bromwasser versetzt, bis die gelbe Farbe des Bromwassers bestehen bleibt. Der ausgefallene Niederschlag wird abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Hierbei erhält man aus Phenol: 2,4,6-Tribromphenol, Schmelzpunkt 92°; o-Kresol: 3,5-Dibrom-o-Kresol, Schmelzpunkt 56—57°; m-Kresol: 2,4,6-Tribrom-m-Kresol, Schmelzpunkt 82° (bei Anwendung von überschüssigem feuchtem Brom an Stelle von Bromwasser erhält man sowohl aus o- wie aus m-Kresol Tetrabromtoluchinon $C_7H_2O_2Br_4$ vom Schmelzpunkt 259°**); 1,3,2-Xylenol (mit Brom, nicht Bromwasser): Tribromxylenol, Schmelzpunkt 175°; 1,2,4-Xylenol: Tribromxylenol, Schmelzpunkt 169°.

Quantitative Bestimmung von m-Kresol in Kresolgemischen nach Raschig¹.

Bei der Nitrierung der Kresole mit Nitriersäure geht nur m-Kresol in ein Trinitroprodukt über, während o- und p-Kresol vollständig zu Oxalsäure oxydiert werden.

Hinsichtlich der Versuchsbedingungen, die zur Erzielung quantitativer Ergebnisse sehr genau eingehalten werden müssen, sei auf die Original-literatur verwiesen.

3. Neutrale Sauerstoffverbindungen.

Obgleich die Hauptmenge der Sauerstoffverbindungen des Braunkohlenteeröles auf die sauren Bestandteile, vorwiegend die Phenole, entfällt, besitzen auch die Neutralöle stets noch einen erheblichen Sauerstoffgehalt — meist 2—3 % —, der auf eine Gesamtmenge von 10—15 % an Sauerstoffverbindungen schließen läßt. Von diesen Sauerstoffverbindungen ist bisher nur der kleinere Teil näher untersucht worden, welcher die Ketone, Alkohole und Ester umfaßt, da die für die Abscheidung dieser Körpergruppen allgemein gültigen Trennungsmethoden auch beim Teeröl mit Erfolg anwendbar sind. Über den Rest, ungefähr $\frac{2}{3}$ aller neutralen Sauerstoffverbindungen, können wir nur vermuten, daß er Furanderivate enthält, die ja als Abbauprodukte der Cellulose zu erwarten sind und auch reichlich bei der trockenen Destillation des Holzes im Holzgeistöl² anfallen. Da aber die Verhältnisse beim Braunkohlenteeröl erheblich komplizierter als beim Holzgeistöl sind, ist wenig Aussicht vorhanden, die Furanderivate als solche

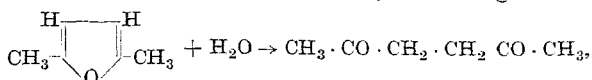
* C. u. H. Liebermann: Ber. 42, 1922 (1909).

** F. Bernstein: Diss. Berlin 1913.

¹ Raschig: Ztschr. angew. Chem. 13, 760 (1900).

² H. Pringsheim: ebenda 40, 1387 (1927); s. auch S. 594.

zu isolieren; vielleicht könnte die von Paal und Dietrich¹ angegebene Methode der Aufspaltung der methylierten Furane mittels sehr verdünnter wässriger Salzsäure unter Druck bei 170° zu Diketonen bzw. Ketoaldehyden, die z. B. beim symm. Dimethylfuran Acetylaceton ergibt:



hier zum Ziele führen, da die Ketogruppen als solche oder in Form von Derivaten sich unschwer nachweisen lassen. Diese Methode wurde z. B. mit Erfolg zum Nachweis von Furanderivaten in den Destillationsprodukten des Rohrzuckers² sowie im Holzteeröl³ angewendet.

a) Ketone.

α) Vorkommen in Braunkohlenteer.

Unter den bisher bekannten Sauerstoffverbindungen des Braunkohlenteers sind die auch mengenmäßig überwiegenden, im wesentlichen aliphatischen Ketone, wie Aceton und dessen Homologe, am eingehendsten erforscht worden; cyclische, gesättigte Ketone, wie Cyclopentanon, vielleicht auch Derivate desselben, kommen nur in sehr geringer Menge vor.

Pfaff und Kreutzer⁴ fanden durch Bestimmung des Carbonylgehaltes nach der Methode von Strache-Smith⁵ und Ermittlung des mittleren Mol.-Gew. der Rohketone folgende Mengenverhältnisse:

Tabelle III. Gehalt an Ketonen in den einzelnen Fraktionen des Teers⁶.

Fraktion	Siedegrenzen °C	Mittleres Mol.-Gew. der Rohketone	„Gehalt an Ketonen
Braunkohlenteer-Leichtöl	100—220	132	2,2
Treiböl	180—320	188	3,3
Dunkles Paraffinöl . . .	240—400	235	4,5

Auffallend und im Widerspruch mit den Erfahrungen anderer Forscher ist hierbei das starke Ansteigen des Ketongehaltes mit ansteigendem Fraktionssiedepunkt.

Der Größenordnung nach fanden Herzenberg und v. Winterfeld⁷ bei den Ketonen eines Braunkohlengasbenzins ähnliche Zahlen für aliphatische und gemischte Ketone; Cyclopentanon war dagegen nur in geringerer Menge anwesend (s. Tabelle 112).

¹ Paal u. Dietrich: Ber. **20**, 1085 (1887).

² E. Fischer u. Laycock: ebenda **22**, 101 (1889).

³ Harries: ebenda **31**, 37 (1898).

⁴ Pfaff u. Kreutzer: Ztschr. angew. Chem. **36**, 438 (1923).

⁵ Siehe S. 498.

⁶ Aldehyde waren bisher nicht nachweisbar; ihr Vorkommen ist auch wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit wenig wahrscheinlich.

⁷ Herzenberg u. v. Winterfeld: Ber. **64**, 1025 (1931); v. Winterfeld: Diss. Universität Berlin 1930.

Tabelle 112. Gehalt an Ketonen nach Herzenberg und v. Winterfeld.

Siedegrenzen der Fraktion	Gehalt an Roh- ketonen	Schmelzpunkt des reinen Semicarbazons ° C	Nachgewiesenes Keton
144—151	2,1	115—116	n-Amyl-äthyl-keton
167—170	1,1	121—122	n-Hexyl-methyl-keton
70— 75 (50 mm)	1,3	121—122	n-Hexyl-methyl-keton
86— 89 (50 mm)	1,9	196—197	Acetophenon
119—123 (50 mm)	0,2	Schmp. der Dianisal- verbindung 215 ⁰	Cyclopentanon

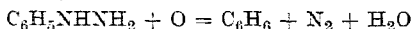
β) Bildung der Ketone bei der Schwelung.

Nach dem bekannten Vorgang der Ketonbildung beim Überhitzen höherer Fettsäuren und ihrer Salze¹ ist anzunehmen, daß die aliphatischen Ketone bei der Schwelung durch thermischen Zerfall von Säuren, Salzen und Estern des Wachsbitumens entstehen. Die Bildung des Acetophenons und der gesättigten und ungesättigten cyclischen Ketone ist schwieriger zu deuten, wahrscheinlich — ebenso wie bei den ringförmigen Kohlenwasserstoffen — durch thermischen Abbau des Harzbitumens. Umgekehrt können diese Ketone möglicherweise auch durch Aufbau aus niedermolekularen, aliphatischen Ketonen entstehen, da sich bei der Zersetzung des Acetons unter Druck bei 350—500° neben acyclischen Ketonen und Mesitylen auch ungesättigte, cyclische Ketone, wie Isophoron und Xyliton, bilden².

γ) Quantitative Bestimmung der Gesamtketone.

Die einzige genaue Methode, die von Strache³ angegebene Bestimmung des Carbonylsauerstoffes, wird am besten in der Modifikation von Kaufler und Smith⁴ ausgeführt.

Das Verfahren beruht darauf, daß Phenylhydrazin durch siedende Fehlingsche Lösung nach der Gleichung:



zu Benzol, Stickstoff und Wasser oxydiert wird, während Phenylhydrazone nicht angegriffen werden. Aus dem Volumen des aus einem Gemisch von Phenylhydrazon mit überschüssigem Phenylhydrazin entwickelten Stickstoffs kann man somit den Überschuß an letzterem und hieraus die zur Bindung der Carbonyle verbrauchte Phenylhydrazinmenge und die entsprechende Menge Carbonylsauerstoff berechnen.

Für die Ketonbestimmung in Braunkohlenteer arbeitet man wie folgt⁵:

Je 0,2—0,4 g freies Phenylhydrazin werden 1. in 4—8 g des zu untersuchenden Öles, 2. in reinem Xylol (Blindprobe) gelöst. Beide Lösungen werden $\frac{1}{2}$ h auf dem Wasserbade erwärmt und 24 h stehen gelassen. Dann wird zuerst die Blindprobe in einen mit Gas-Zu- und -Ableitungsrohr versehenen Kolben übergeführt, aus welchem die Luft durch CO₂ verdrängt ist⁶. Hierauf werden je 100 cm

¹ Grün u. Wirth: Ber. **53**, 1301 (1920).

² W. N. Ipatiew u. A. D. Petrov: ebenda **60**, 753, 1956 (1927).

³ Strache: Monatsh. Chem. **12**, 524 (1891); **13**, 299 (1892); s. Hans Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung, 4. Aufl., S. 841. 1922.

⁴ Kaufler u. Smith: Chem. News **93**, 83 (1906); Hans Meyer: l. c., S. 844.

⁵ Kreutzer: Ztschr. angew. Chem. **36**, 437 (1923).

⁶ Näheres über die von Strache bzw. Kaufler u. Smith angegebenen Apparaturen s. bei H. Meyer: l. c.

siedende Fehlingsche Lösung zugefügt; nach Beendigung der Reaktion wird der entstandene N_2 mit CO_2 in ein Azotometer übergetrieben und gemessen. Ebenso verfährt man gleich darauf mit der ölhaltigen Probe.

Die Differenz der beim Blindversuch entwickelten Stickstoffmenge (theoretisch 20,73 ccm bei 0° und 760 mm aus 0,1 g reinem Phenylhydrazin) gegenüber der beim eigentlichen Versuch tatsächlich entwickelten Stickstoffmenge entspricht dem zur Hydrazonbildung verbrauchten Phenylhydrazin. Um hieraus den wahren Ketongehalt des Öles zu ermitteln, müßte man das (mittlere) Mol.-Gew. der Ketone kennen; dies kann annäherungsweise dem mittleren Mol.-Gew. der entsprechenden Teerölfraction gleichgesetzt werden.

Nach A. Grün¹ werden in Oxydationsprodukten von Paraffin, welche neben wenig Kohlenwasserstoffen höhere Alkohole und Ketone enthalten, letztere durch Reduktion des Gemisches mit Natrium und Amylalkohol in die Alkohole übergeführt. Durch Acetylierung des erhaltenen Gemisches erhält man die in Essigsäure-anhydrid leicht löslichen Ester, während die hochmolekularen, meist gesättigten Kohlenwasserstoffe ungelöst zurückbleiben. Die gleiche Reaktion kann man nach Grün titrimetrisch ausnützen, indem man die Acetylzahl des nicht hydrierten und des hydrierten Produktes bestimmt; die Differenz der Acetylzahlen läßt einen gewissen Schluß auf den Gehalt an Ketonen zu.

Für die Untersuchung von Braunkohlenteeren und deren Destillaten auf ihren Ketongehalt dürfte dieses titrimetrische Verfahren nicht empfehlenswert sein, weil die Braunkohlenteer-Neutralöle stets noch kleine Mengen Phenole mit hohen Acetylzahlen enthalten; hierdurch wird eine auch nur annähernde Berechnung des Ketongehalts unmöglich².

δ) Abscheidung der Ketone und Konstitutionserforschung.

Die hier in Frage kommenden allgemeinen Methoden der Ketonbestimmung beruhen auf der Reaktion der Carbonylgruppe als der leichtestbeweglichen. Die besten Ausbeuten und die reinsten Produkte erhält man zweifellos durch die Abscheidung der Rohketone in Form ihrer Phenylhydrazone. Die anderen, im folgenden zu besprechenden Arbeitsweisen sind nur für die Isolierung gewisser Gruppen von Ketonen mit Vorteil zu verwenden, manche von ihnen nur zur Erkennung bestimmter Ketone.

Isolierung als Oxoniumverbindungen.

Durch mäßig konz. Schwefelsäure kann man aus Teerbenzinen Aceton und seine Homologen in Form der wenig beständigen Oxoniumsalze abscheiden, die schon durch Wasser leicht zerlegt werden.

So erhielt Weißgerber³ aus 1000 kg Steinkohlenteer-Schwerbenzol durch Behandlung (Schütteln oder Rühren) mit 4% Schwefelsäure von 60° Bé (78%) etwa 700 ccm (= 0,07%) säurelösliches Öl. Durch Eingießen in Wasser oder Destillation mit Wasserdampf können aus der sauren Lösung die Rohketone abgeschieden und durch Überführen in die Phenylhydrazone oder Semicarbazone weiter gereinigt werden.

Ein Nachteil dieser Methode ist die Verunreinigung der Rohketone durch andere sauerstoffhaltige Verbindungen (Ester usw.) sowie durch Schwefelverbindungen, die in analoger Weise Sulfoniumverbindungen bilden können; bei Braunkohlenteerölen⁴ kommt überdies die Einwirkung der Schwefelsäure auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe hinzu, die teils unter Bildung

¹ A. Grün: Ber. **53**, 994 (1920); s. auch Marcusson u. Picard: Ztschr. angew. Chem. **34**, 201 (1921); **37**, 35 (1924).

² Holde: Ber. **59**, 1730 (1926); s. auch Pfaff u. Kreutzer: l. c.

³ Weißgerber: Ber. **36**, 754 (1903). ⁴ Heusler: ebenda **28**, 494 (1895).

saurer Ester, teils unter Polymerisation einhergeht (s. S. 510) und die Reindarstellung der Ketone auf diesem Wege sehr erschwert.

Erheblich bessere Ergebnisse, insbesondere bei den stark ungesättigten Braunkohlenteerölen gibt die auf demselben Prinzip beruhende Methode der Einwirkung von gesättigter Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung auf die neutralen Teeröle¹. Die Abscheidung der Ketone ist vollständiger, da die ausgeschiedenen Ferrocyanate fest, gut filtrierbar und auswaschbar sind; auch wirkt die Ferrocyanwasserstoffsäure nicht auf die ungesättigten Kohlenwasserstoffe ein, abgesehen von dem in gewissen Fraktionen vorkommenden Azulen, das als einzige bisher bekannte Ausnahme ein farbloses Ferrocyanat bildet.

Zur Darstellung der Säurelösung wird eine kaltgesättigte Lösung von Ferrocyanalkalium mit der berechneten Menge konz. HCl versetzt und die ausgefällte Ferrocyanwasserstoffsäure durch Zugabe der notwendigen Menge Wasser wieder in Lösung gebracht. Mit dieser Lösung werden die Öle mehrmals (3—4mal) auf der Maschine geschüttelt; die ausfallenden, hellroten Niederschläge werden abgesaugt, mit verdünnter HCl und wenig Wasser gewaschen, durch Extraktion mit Petroläther vom anhängenden Öl befreit und bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeuten schwanken sehr, je nach der behandelten Fraktion; bei den zwischen 70 und 150° (12 mm) siedenden Neutralölfractionen eines Braunkohlengeneratorteers betrugen sie zwischen 3 und 13%.

Die Aufspaltung der Ferrocyanate kann zum Teil bereits durch Extraktion mit Äther erfolgen, wobei die labilsten Ferrocyanate sich mit dem Äther umsetzen unter Bildung des stabilen Ätherferrocyanats; vollständig erfolgt sie beim Schütteln derselben mit 5%iger Alkalilauge und Aufnehmen des in Freiheit gesetzten Öles mit Äther.

Die Ausbeute an Öl beträgt im Durchschnitt 10—16% des Ferrocyanats, doch ist sie mitunter viel höher; so stieg sie bei dem aus Fraktion 73—82° (12 mm) gewonnenen Ferrocyanat auf 35% desselben. Die so gewonnenen Öle stellen Gemische von Ketonen, Estern und Alkoholen dar, von denen die Ketone den weitaus größten Teil ausmachen, da sie fast völlig in die Oxoniumverbindung übergehen, während Ester und Alkohole nur zum Teil aufgenommen werden.

Aus den so gewonnenen Ferrocyanatölen konnten 5 Ketone in Form ihrer Semicarbazone rein dargestellt werden. Das aus der Fraktion 54—68° (12 mm) isolierte cyclische Keton besaß die Formel $C_8H_{12}O$, war jedoch nicht identisch mit dem von Wallach synthetisch gewonnenen Tetrahydro-acetophenon, während aus den höher siedenden Fraktionen des Teeröles 4 isomere Ketone der Formel $C_7H_{10}O$ erhalten wurden, deren Semicarbazone sich in ihren Schmelzpunkten nicht bedeutend, in ihrer Löslichkeit jedoch erheblich unterschieden.

Den Formeln zufolge, wie sie unzweideutig aus den Analysenergebnissen hervorgehen, handelt es sich durchweg um einfach ungesättigte cyclische Ketone, doch waren die erhaltenen Mengen an Semicarbazonen zu gering, als daß sich entscheiden ließ, ob Cyclopentenone oder Cyclohexenone vorlagen.

Abscheidung der Ketone als Natriumbisulfit-Additionsverbindungen.

Dieses Verfahren eignet sich nur zur quantitativen Abscheidung der niedrigstmolekularen Ketone, Aceton und Butanon, aus den leichten Teerbenzinfractionen, da die höhermolekularen Ketone infolge abnehmender

¹ Herzenberg u. v. Winterfeld: Ber. 64, 1025, 1036, 1911 (1931).

Bildungsgeschwindigkeit der Bisulfitverbindung nur sehr unvollständige Fällungen geben und manche cyclischen Ketone, z. B. das in allen Teerölen vorkommende Acetophenon, überhaupt keine Bisulfitverbindungen bilden.

Die auf Aceton zu prüfende Benzinfraktion wird mit konz. Bisulfitlauge ausgeschüttelt, bis eine Probe des Auszuges mit einer wässrigen Lösung von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin keine Hydrazonfällung mehr ergibt. Aus dem mit Soda zersetzten Bisulfitauszug werden die rohen Ketone mittels Wasserdampf übergetrieben, bis das übergehende Wasser nicht mehr mit p-Nitrophenylhydrazin reagiert, das Destillat wird an einer kleinen Kolonne rektifiziert, und die Ketone werden durch Überführung in die Nitrophenylhydrazone oder Semicarbazone gereinigt.

Auf diese Weise stellten Krollpfeifer und Seebaum¹ in den leichtsiedenden Anteilen eines Steinkohlengasbenzins aus Drehtrommelurteer insgesamt 0,8% Aceton und Butanon fest.

Isolierung der Ketone mit Phenylhydrazin.

Das beste Verfahren zur Isolierung und Reindarstellung der in den niedrigen und mittleren Fraktionen der Teeröle enthaltenen Ketone besteht in der direkten Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Neutralölfraktionen. Diese, zuerst von Weißgerber² für die Abscheidung der Rohketone aus den Urteerölen vorgeschlagene Methode wurde in der Folge von Herzenberg und v. Winterfeld³ zu einer eingehenden Untersuchung der im Braunkohlengasbenzin vorhandenen Ketone angewandt.

Zu 2 kg der zwischen 144 und 151° siedenden, neutralen Benzinfraktion wurden 85 g Phenylhydrazin (Überschuß!) hinzugefügt. Die Phenylhydrazonbildung trat unter Erwärmung und Wasserausscheidung rasch ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde 2—3 h auf dem Wasserbade erwärmt und sodann das unangegriffene Öl im Vakuum abdestilliert. Der dickflüssige braune Rückstand wurde mit 200 ccm verdünnter HCl zersetzt; die in Freiheit gesetzten Ketone wurden zur Vermeidung von Zersetzungen bei längerem Einwirken der Salzsäure mit Wasserdampf rasch übergetrieben und mit Äther aufgenommen; das nach Verdampfen des Äthers verbleibende hellgelbe Öl wurde im Vakuum destilliert und die zwischen 54 und 64° (18 mm) übergehende Ketonfraktion (32 g) mit 50 g Semicarbazidacetat (frisch bereitet durch Zusammengießen einer gesättigten wässrigen Lösung von Semicarbazidhydrochlorid und einer gesättigten Lösung von Kaliumacetat in Alkohol und Filtration des abgeschiedenen KCl) $\frac{1}{2}$ h auf dem Wasserbade erwärmt.

Nach dem Abdampfen des Alkohols schied sich eine zunächst noch ölige Krystallmasse aus, die durch Petroläther vom anhängenden Öl befreit wurde und nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 116° schmolz. Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit gesättigter Oxalsäurelösung in Freiheit gesetzte Keton war der Analyse nach ein Octanon. Bei dem oxydativen Abbau des Ketons mittels Chromsäure zum Zwecke der Konstitutionsermittlung wurde in größerer Menge Valeriansäure erhalten, woraus auf das Vorhandensein eines Amyl-äthyl-Ketons geschlossen wurde. Diese Annahme konnte durch die Synthese dieses Ketons aus Caprylsäurechlorid und Zinkäthyl bewiesen werden.

In ähnlicher Weise wurde aus der Neutralölfraktion 167—170° ein isomeres Octanon isoliert, dem die Konstitution eines Methyl-n-hexyl-ketons zukommen dürfte, während aus den höheren Fraktionen reichliche Mengen von Acetophenon-phenylhydrazon sich abschieden; das Acetophenon ließ sich durch sein charakteristisches, schwerlösliches, sich sofort unter Wärmeentwicklung abscheidendes Semicarbazon identifizieren.

¹ Krollpfeifer u. Seebaum: Journ. prakt. Chem. **227**, 131 (1928).

² Weißgerber: Brennstoff-Chem. **4**, 51 (1923).

³ Herzenberg u. v. Winterfeld: Ber. **64**, 1025 (1931).

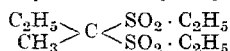
Außer diesen allgemeinen Methoden kommen für die Abscheidung einzelner Ketone, wie des Cyclopentanons, folgende speziellen Methoden in Frage:

Nachweis des Cyclopentanons im Gasbenzin mittels der Dianisalverbindung¹.

40 g der Fraktion 120—125° werden mit einer Lösung von 5 g Anisaldehyd in 30 ccm Alkohol versetzt und 1,5 ccm verdünnter Natronlauge zugefügt. Bei Anwesenheit von Cyclopentanon scheidet sich das Dianisalcyclopentanon in gelbgrünen Blättchen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren den Schmp. 215° zeigen.

Nachweis von Methyläthylketon durch Überführung in Trional² und in das p-Nitrophenylhydrazon.

11 Braunkohlenteerbenzin (Kp. < 100°) wurde mit Wasser geschüttelt und der wässrige filtrierte Auszug destilliert. Das bei 90—99° siedende, ketonartig riechende Produkt (20 ccm) gab, mit fester Pottasche entwässert und destilliert, 3 Fraktionen: 1. 80—90°, 2. 90—100°, Rest bis 130°. Fraktion 80—90° gab mit Phenylhydrazin unter starker Erwärmung und Wasserabscheidung ein öliges Hydrazon. Die Hauptmenge der Fraktion (7 ccm) gab mit 10 ccm Äthylmercaptan und Salzsäure unter reichlicher Wasserabscheidung ein Mercaptol, das, nach Baumann mit Permanganat oxydiert, nach Abfiltrieren des Braunsteins und Ausschütteln mit Äther 0,2 g Diäthylsulfonmethyläthylmethan (Trional)



vom Schmelzpunkt 70—85° lieferte. Trional entsteht aus Methyläthylketon und Äthylmercaptan³, so daß ersteres im Braunkohlenteer nachgewiesen war.

Methyläthylketon (Butanon) gibt mit p-Nitrophenylhydrazin, in je 2 ccm Eisessig gelöst und schwach erwärmt, krystallinische gelbbraune Nadeln des p-Nitrophenylhydrazons, die nach dem Umkrystallisieren aus 50%igem Alkohol bei 120° schmelzen.

b) Alkohole und Ester.

Die Menge der in den Braunkohlenteerölen (und auch in anderen Teerölen) vorkommenden freien und in Esterform gebundenen Alkohole ist so gering, daß sie weder bei der Beurteilung der Teeröle und ihrer Eigenschaften, noch bei der technischen Verwertung derselben eine nennenswerte Rolle spielen. Gegebenenfalls kommen folgende Bestimmungsmethoden in Betracht:

z) Titrimetrische und volumetrische Bestimmung.

Die Verseifungszahl des Neutralöls selbst (Bestimmung in dunklen Ölen s. S. 112) gestattet keine irgendwie genaue Schätzung der darin enthaltenen Menge an Estern. Das Vorkommen von Anhydriden und Lactonen im Neutralöl ist wenig wahrscheinlich (infolge der Verschmelzung bei Gegenwart von Wasserdampf und der Behandlung der Teeröle mit Lauge).

Die absoluten Werte der Verseifungszahlen sind sehr klein, entsprechend dem geringen Gehalt der Öle an Estern; so zeigten die von 110—160° (12 mm) siedenden Fraktionen eines Generator-teer-Neutralöls Verseifungszahlen von 1,5—3,0. Der Gehalt an Estern scheint somit mit steigendem Siedepunkt

¹ Vorländer u. Görnandt: Ztschr. angew. Chem. **39**, 1116 (1926).

² Fr. Heusler: Ber. **28**, 494 (1895).

³ Baumann u. Kast: Ztschr. physiol. Chem. **14**, 63 (1889/90).

der Fraktion relativ stark zuzunehmen. Durch Ausschütteln der Öle mit Ferrocyanwasserstoffsäure werden die Alkohole wie auch die Ester nur zum Teil entfernt.

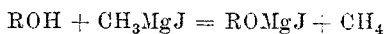
Unter Zugrundelegung der Verseifungszahl kann man auch das Alkaliäquivalent für den Gehalt an freien Alkoholen bestimmen, indem man das Neutralöl acetyliert und aus der Differenz der Verseifungszahlen vor (VZ.) und nach der Acetylierung (AVZ.) die Hydroxylzahl nach folgender Formel berechnet (vgl. S. 782):

$$\text{OH-Z.} = \frac{\text{AVZ.} - \text{VZ.}}{1 - 0,00075 \cdot \text{AVZ.}}$$

Der Prozentgehalt des Öles an Alkoholen vom mittleren Äquiv.-Gew. M wird dann $\text{OH-Z.} \cdot M/561,1$.

Da die Bestimmung des mittleren Äquiv.-Gew. der Alkohole aber meist nicht möglich ist, kann, bei Annahme einwertiger Alkohole, nur die äquivalente Menge KOH als Maß für den Gehalt an Alkoholen dienen. Doch kann bei diesem Verfahren durch die schwer auszuschließende Gegenwart geringer Mengen Phenole im Neutralöl die Anwesenheit von Alkoholen mitunter vorgetäuscht werden. Ähnliche Bedenken dürften auch gegen die, bei Teeruntersuchungen noch nicht praktisch erprobte, in der Ausführung allerdings wesentlich einfachere Acetylierungsmethode von Verley und Bölsing¹ (S. 785) geltend zu machen sein, wie überhaupt gegen jede indirekte Methode, bei welcher die Alkohole nicht in Substanz abgeschieden werden.

Relativ gute Ergebnisse liefert die — ebenfalls indirekte — volumetrische Methode von Tschugaeff und Zerewitinoff², bei welcher die durch die Einwirkung von CH_3MgJ (Grignard-Reagens) auf Alkohole nach der Gleichung:



entwickelte Methanmenge gemessen wird; auch dieses Reagens wirkt aber auf jede Art von aktivem Wasserstoff ein, gestattet also keine Unterscheidung zwischen Alkoholen und Phenolen.

Da das Verfahren in der Braunkohlenteeruntersuchung bisher kaum benutzt wird, sei von einer näheren Beschreibung abgesehen³.

β) Gravimetrische Bestimmung.

Eine direkte Abscheidung der freien Alkohole des Neutralöls nach den bekannten Methoden, z. B. mit Phenylisocyanat, dürfte infolge der geringen Mengen kaum durchführbar sein; aber auch die Erfassung aller freien und als Ester gebundenen Alkohole ist nur dort mit Aussicht auf Erfolg durchführbar, wo die Bestimmung der OH-Z. und VZ. entsprechende Mengen erkennen läßt, was bei Teerölen im allgemeinen nicht der Fall sein wird.

Es sei daher auf das für diesen Zweck von K. Stephan⁴ angegebene Verfahren der Veresterung der Alkohole mittels Phthalsäureanhydrid an dieser Stelle nur hingewiesen.

Eine Bestimmung der freien Alkohole allein ließe sich durchführen, indem man die nach Tschugaeff erhaltenen Alkylmagnesiumjodidfällungen der Alkohole

¹ Verley u. Bölsing: Ber. **34**, 3354 (1901).

² Tschugaeff u. Zerewitinoff: ebenda **40**, 2023 (1907); **41**, 2223 (1908); **43**, 3590 (1910); **47**, 1659 (1914).

³ Ausführliche Beschreibung s. bei Hans Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung, 4. Aufl. 1922.

⁴ K. Stephan: Journ. prakt. Chem. [2] **60**, 248 (1899); **62**, 523 (1900); Semmler u. Barthelt: Ber. **40**, 1365 (1907).

unter Abschluß von Feuchtigkeit absaugt, mit Äther nachwäscht, mit Wasser oder verdünnter NaOH zerlegt und die in Freiheit gesetzten Alkohole mit Wasserdampf übertreibt.

4. Schwefelverbindungen.

Die Frage nach der Entstehung der Schwefelverbindungen ist bei den Braunkohlenteeren noch schwieriger zu beantworten als bei den Erdölen, weil es sich bei den Teeren um Sekundärprodukte handelt, die sich bei der thermischen Zersetzung der Kohlen bilden, wobei es zweifellos neben direkten Aufspaltungen der ursprünglichen Substanz auch zu Kondensationen, Ringschließungen usw. kommt. Hierauf dürfte auch das reichliche Vorkommen der bei der Einwirkung von H_2S bzw. Sulfiden auf aliphatische Verbindungen leicht entstehenden, thermischen Einflüssen gegenüber sehr beständigen Thiophene in den Teerölen zurückzuführen sein¹.

Diese Thiophenverbindungen, die verhältnismäßig leicht abtrennbar und daher bisher als einzige Schwefelverbindungen der Teeröle näher erforscht sind, bilden aber nicht, wie gelegentlich vermutet, deren Hauptbestandteil; so schätzen Pfaff und Kreutzer² den Gehalt der Toluolfraction eines Braunkohlenbenzins auf 3% Thiolen, während der S-Gehalt (4%) dieser Fraktion auf einen Gesamtgehalt an Schwefelverbindungen von etwa 12% schließen ließe.

Quantitativ werden freier Schwefel, H_2S , Mercaptane, Sulfide und Disulfide nach Faragher, Morrell und Monroe (s. S. 218) bestimmt. Nach dieser Methode fand F. Frank³ in einem Werschen-Weißenfels Braunkohlenbenzin (1,14% S) z. B.

Elementaren S	Mercaptan-S	Disulfid-S	Thioäther-S
% 0,08	0,06	0,25	0,03

insgesamt also 0,42% S; der Rest von 0,72% dürfte hauptsächlich auf die nach dieser Methode nicht erfaßten Thiophene entfallen.

Nachweis und Abscheidung der Thiophene.

a) Qualitativ

sind Thiophene bei stark ungesättigten Ölen, wie Teerölen, nur unsicher nachweisbar, da der Nachweis im wesentlichen nur auf charakteristischen, durch ungesättigte Stoffe leicht gestörten Farbreaktionen beruht. Er gelingt bei Braunkohlenbenzinen nach Heusler⁴ erst nach Entfernung des größten Teiles der Ketone und Olefine bzw. Cycloolefine, z. B. durch fraktionierte

¹ Die gleiche Entstehungsursache nehmen z. B. Scheibler u. Rettig: Ber. 59, 1198 (1926) für den hohen Gehalt der Ichthyolöle (S. 547) an Thiophenverbindungen an, da sich in den bituminösen Schiefern sehr fein verteilter Schwefelkies findet. Der S-Gehalt der Kohlen selbst sollte nach Kraemer u. Spilker: Ber. 35, 1223 (1902), auf Einwirkung schwefelhaltiger Bakterien, z. B. *Spirillum desulfuricans*, zurückzuführen sein, und tatsächlich sind in Kohlenflözen sowohl aerobe wie auch anaerobe Bakterien nachgewiesen worden [R. Lieske u. E. Hofmann: Brennstoff-Chem. 9, 174, 282 (1928)]. Vieles spricht aber dafür, daß auch der in den Eiweißstoffen des ursprünglichen Pflanzenmaterials enthaltene Schwefel (ebenso wie der Stickstoff) in veränderter Form während des Inkohlungsprozesses erhalten geblieben ist.

² Pfaff u. Kreutzer: Ztschr. angew. Chem. 36, 437 (1923).

³ F. Frank: Braunkohle 26, 555 (1927). ⁴ Heusler: Ber. 28, 494 (1895).

Bromierung in ätherischer Lösung oder durch kurzes Ausschütteln mit 85%iger H_2SO_4 . Die dann anwendbaren charakteristischen Farbreaktionen der Thiophene sind:

1. Die Reaktion von V. Meyer u. Stadler¹; Rotfärbung auf Zusatz eines Tropfens alkoholischer Kalilauge zur alkoholischen Lösung des thiophenhaltigen Öles.

2. Indopheninreaktion, s. S. 576.

3. Die Laubenheimersche Reaktion, beruhend auf der Bildung eines smaragdgrünen Farbstoffes beim Zusammenbringen der thiophenhaltigen Destillate mit Phenanthrenchinon und H_2SO_4 (besonders in CHCl_3 -Lösung gut erkennbar).

Bei den mittleren Fraktionen der Braunkohlenteerneutralöle lassen sich diese Reaktionen erst nach Entfärbung der Neutralöle durch Destillation über Natrium ausführen; bei den höheren Fraktionen werden sie undurchführbar in dem Maße, wie das intensiv blau gefärbte Azulen auftritt.

b) Abscheidung der Thiophene.

α) Als Komplexverbindung mit Quecksilbersalzen. Der Nachweis der Thiophene in den Teerölen mittels der Komplexverbindungen von Quecksilbersalzen ist darum unsicher, weil bei der Ausfällung der Thiophene mit Quecksilberacetat bzw. HgCl_2 auch die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und nicht thiophenartige gesättigte und ungesättigte Schwefelverbindungen dieser Teeröle mit Mercurisalzen reagieren, und zwar die Olefine unter Bildung von Anlagerungsverbindungen, die cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe unter Oxydation und Abscheidung von Mercurosalzen².

Nach Steinkopf und Bauermeister³ kann die Fällung der Additionsverbindung mit Thiophen auch durch sterische Behinderung sehr erschwert werden oder ganz ausbleiben, wenn gewisse Wasserstoffatome des Thiophens durch Alkylgruppen ersetzt sind. Dies dürfte auch der Grund sein, weshalb S. Ruhemann und E. Rosenthal⁴ bei einem Braunkohlenteeröl (Kp₁₂: 83–85°) mit Mercuriacetat nur eine geringe Abnahme des Schwefelgehaltes erzielen konnten. Hingegen konnte H. Scheibler⁵ aus einem französischen Ichthyolöl, das allerdings zur Hälfte aus Schwefelverbindungen bestand, die Hauptmenge der Thiophene in Form von Additionsverbindungen mit Mercurichlorid abscheiden, nachdem er die labilen Kohlenwasserstoffe durch Destillation über Natrium und die letzten Ketonanteile durch Umwandlung in tertiäre Alkohole mittels Magnesiumhalogenalkyl und nachfolgende Natriumdestillation entfernt hatte.

Zur Fällung der Quecksilberverbindung wurde 1 g der Fraktion 130–140° in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 37 g einer gesättigten alkoholischen HgCl_2 -Lösung versetzt. Nach 20std. Stehen setzten sich 0,55 g eines krystallinischen Körpers am Boden ab, der nur zum Teil in siedendem Alkohol löslich war. Nach Umkrystallisieren wurden 0,15 g vom Schmp. 189–193° erhalten, nach Scheiblers Annahme 3-Monoquecksilberchlorid-2-oxy-dihydro-2,5-thioxen, das, aus reinem α - α' -Dimethylthiophen hergestellt, bei 186–187° schmilzt⁶.

β) Sicher und einwandfrei ist hingegen die Abscheidung der Thiophene als Acetothiënone, obgleich auch diese nicht quantitativ erfolgt. So schätzen Pfaff und Kreutzer⁷ die durch Einwirkung von Acetylchlorid und P_2O_5 auf die Toluolfraction der Teeröle erfaßte Menge des α -Thiitolens

¹ V. Meyer u. Stadler: Ber. 17, 2778 (1884). ² Siehe S. 513.

³ Steinkopf u. Bauermeister: Liebigs Ann. 403, 50 (1913); Steinkopf: ebenda 424, 23 (1921).

⁴ S. Ruhemann u. E. Rosenthal: Ztschr. angew. Chem. 36, 154 (1923).

⁵ H. Scheibler: Ber. 48, 1815 (1915).

⁶ Steinkopf u. Bauermeister: a. a. O.

⁷ Pfaff u. Kreutzer: Ztschr. angew. Chem. 36, 437 (1923).

(α -Methyl-thiophen) auf etwa 25% der Gesamtschwefelverbindungen dieser Fraktion, sie halten jedoch den wahren Thiotolengehalt für erheblich größer.

Die Kondensation mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, von H. Scheibler¹ zur Abscheidung der Thiophene aus schwefelreichen Ichthyolölen (4,5–6,7% S) benutzt, beruht darauf, daß die Thiophene sich mit Acetylchlorid und AlCl_3 bedeutend schneller als die aromatischen Kohlenwasserstoffe zu Ketonen kondensieren. Man behandelt das thiophenhaltige Gemisch zunächst mit einer unzureichenden Menge Acetylchlorid (bei Gegenwart von AlCl_3) bei niedriger Temperatur und wiederholt dies 2–3mal nach jedesmaliger Abtrennung der ausgeschiedenen AlCl_3 -Doppelverbindungen. Z. B. verfuhr Scheibler bei einem Schieferteeröl vom Achensee (Tirol) wie folgt:

500 g Öl wurden nach der üblichen Waschung mit verdünnter Säure und Lauge mit metallischem Natrium auf 100° erwärmt; hierauf wurde NH_3 eingeleitet, wobei sich — in statu nascendi besonders wirksames — Natriumamid bildete. Nach sorgfältiger Fraktionierung des mit Natriumamid behandelten Neutralöles wurde jede Fraktion mit der doppelten Menge Petroläther verdünnt und mit nur etwa 50% der theoretisch berechneten Mengen Acetylchlorid und AlCl_3 behandelt. Zur Feststellung dieser Mengen wurde der gesamte S-Gehalt jeder Fraktion bestimmt und auf die ihm entsprechende Menge des bei den Siedegrenzen der betreffenden Fraktion in Frage kommenden Thiophenhomologen umgerechnet. Auf 5 Gewichtsteile Thiophenverbindung wurden dann 2 Teile Acetylchlorid und 3 Teile AlCl_3 angewendet. Nach 3std. Stehen, anfangs in Eis, später bei gewöhnlicher Temperatur, wurde die Flüssigkeit von dem rotbraunen Bodensatz abgesehen und die AlCl_3 -Doppelverbindung mit Eis versetzt. Die abgeschiedenen Acetothiënone wurden mit Petroläther aufgenommen, mit Sodalösung und Wasser gewaschen und nach Abdestillieren des Petroläthers mehrmals fraktioniert.

Die Herstellung der Oxime, Semicarbazone und Phenylhydrazone der Acetothiënone führte zu nur schwer krystallisierenden Produkten mit unscharfen Schmelzpunkten. Besser geeignet waren die p-Nitrophenylhydrazone, die auch bei den Isomeren beträchtliche Schmelzpunktsunterschiede zeigten.

Die einzelnen Acetothiënon-Fractionen wurden daher mit einer alkoholischen Lösung von p-Nitrophenylhydrazin versetzt (auf 1 g Acetylverbindung 1 g Hydrazin), 24 h gekocht, die Lösungen eingeeengt und über Nacht der Krystallisation überlassen.

So wurden isoliert:

aus Fraktion 100–120° n-Propyl-3-Thiophen (Schmelzpunkt des Acetothiënon-p-Nitrophenylhydrazons 170/171°)

aus Fraktion 120–130° und 130–135° i-Propyl-2-Thiophen (dgl. 197/198°)

aus Fraktion 159–165° n-Butyl-2-Thiophen (dgl. 163/164°).

Mischungen der so erhaltenen Nitrophenylhydrazone mit denen der Acetothiënone, welche aus den entsprechenden synthetisch hergestellten Thiophenen gewonnen worden waren, zeigten keine Schmelzpunktsdepressionen. Doch konnten nur aus den bis 200° siedenden Fraktionen des Teeröles krystallisierte Nitrophenylhydrazone gewonnen werden.

Kondensation mit Acetylchlorid und P_2O_5 . Nach Steinkopf² werden Thiophene durch Säurechloride bei Gegenwart von P_2O_5 leicht zu Ketonen kondensiert, während aromatische Kohlenwasserstoffe unverändert bleiben. Pfaff und Kreutzer³ isolierten nach diesem Verfahren in guter Ausbeute das α -Thiotolen (α -Methyl-thiophen) aus der Toluolfraction eines Braunkohlenbenzins der Riebeck'schen Montanwerke als Phenylhydrazon und Oxim des α -Methyl- α' -acetothiëmons.

¹ H. Scheibler: Ber. 48, 1815 (1915); Scheibler u. Rettig, ebenda 59, 1198 (1926).

² Steinkopf u. Schubart: Liebigs Ann. 424, 1 (1921).

³ Pfaff u. Kreutzer: Ztschr. angew. Chem. 36, 437 (1923).

300 g der Fraktion 111,5–112,5⁰ (4,4% Schwefel) wurden mit 30 g Acetylchlorid und 1 g P₂O₅ 10 h auf dem Wasserbade erwärmt, das Reaktionsprodukt von den harzigen Nebenprodukten abgossen und die unangegriffenen Ölanteile bis 150⁰ abdestilliert. Das verbleibende Rohketon (Kp. zwischen 220 und 235⁰) wurde zur Entfernung saurer Produkte mit alkoholischer NaOH erwärmt. Nach dem Waschen mit Wasser gingen bei 224–227⁰ etwa 15 g eines gelben Öles über, das noch unreines α -Methyl- α' -acetothenon darstellte. Das reine Phenylhydrazon schmolz bei 127⁰ und gab die Indopheninreaktion; auch das Oxim zeigte den richtigen Schmelzpunkt 125⁰.

Das unangegriffene Neutralöl enthielt noch 3% S; es waren somit 1,4% S, entsprechend 4,3% Thiotolen, entfernt worden.

5. Kohlenwasserstoffe.

Zum Nachweis und zur Abscheidung der verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen benutzt man gewisse typische Reaktionen, wie das Halogenaufnahmevermögen der ungesättigten oder die Nitrierbarkeit der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen zeigen aber in ihrem Verhalten gegenüber diesen typischen Reagentien regelmäßig auftretende Ausnahmen, so daß manche dieser Kohlenwasserstoffe den Gruppen, denen sie strukturell angehören, nach ihrem tatsächlichen chemischen Verhalten kaum mehr zugeählt werden können. Bei einer Reihe strukturell ungesättigter Kohlenwasserstoffe ist z. B. infolge Anhäufung von Atomgruppen höherer Ordnung an der Doppelbindung und der dadurch bedingten größeren Valenzbeanspruchung der ungesättigte Charakter nicht mehr durch die üblichen chemischen Reaktionen erkennbar.

Gewisse Äthylenderivate, wie das Tetraphenyl-äthyl, das Dibrom-diphenyl-äthyl, die Dimethyl-fumarsäure u. a. m., reagieren z. B. nicht mehr mit Brom¹; eine größere Reihe von Olefinen verhalten sich Mercurisalzen gegenüber wie gesättigte Kohlenwasserstoffe, erleiden also weder Anlagerung noch Oxydation (Tetramethyl-äthyl, Dimethyl-diäthyl-äthyl, asymmetrisches und symmetrisches Diphenyl-äthyl, Distyrol, Tri-isobutyl u. a. m.).

In den öligen Bestandteilen des Braunkohlen- und Steinkohlenurteeres sind alle Gruppen von Kohlenwasserstoffen vorhanden; es sind daher auch beide Urteere nahe verwandt, wenngleich gewisse charakteristische Bestandteile des Steinkohlenurteeres, wie Indene und Cumarone, sich bisher im Braunkohlenteer nicht nachweisen ließen. Die wesentlichsten Unterschiede zwischen den beiden Urteeren liegen in der Natur der ungesättigten und der Menge der paraffinischen Kohlenwasserstoffe. Unter den ungesättigten Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenurteeres überwiegen weitaus die olefinischen²; im Braunkohlenteeröl bilden diese aber nur einen geringen Prozentsatz, während die cyclischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit einer oder mehreren Doppelbindungen den Hauptanteil ausmachen³. Ein direkter Vergleich dieser Teere mit dem Steinkohlen-Hochtemperaturteer ist nicht angängig, da bei der Überhitzung der Teere auf 900–1000⁰ nicht allein Entalkylierungs- und Dehydrierungsprozesse stattfinden, sondern auch weitgehende Spaltungen der Moleküle unter Aufbau neuer Verbindungen. So kommen z. B. Phenole im Hochtemperaturteer, im Gegensatz zu den Schwelteeren, in verhältnismäßig geringer Menge vor, da sie

¹ Bauer u. Moser: Ber. **37**, 3317 (1904).

² Krollpfeiffer u. Seebaum: s. S. 509.

³ Ruhemann: s. S. 511/512; Herzenberg u. v. Winterfeld: s. S. 518.

größtenteils zu stark ungesättigten Bruchstücken thermisch aufgespalten werden, aus denen sich durch Kondensation aromatische Kohlenwasserstoffe bilden. Im Gegensatz hierzu entstehen die Urteere im wesentlichen durch Abbauvorgänge aus den Teerbildnern.

Die nachfolgend beschriebenen Methoden zur Trennung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen sind zum großen Teil an Erdöldestillaten und dem Neutralöl des Kokereiteers ausgebildet worden, die im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehen. Ihre Übertragung auf den Braunkohlenteer wird vor allem erschwert durch dessen relativ hohen Gehalt an ungesättigten Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, sowie an sehr labilen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, welche die Einwirkung verschiedener Agentien durch störende Nebenreaktionen sehr komplizieren. Außerdem steht der außerordentliche Reichtum an Homologen einer erfolgreichen Übertragung mancher bei Erdöldestillaten gut bewährten Methoden auf die Neutralöle des Braunkohlenteeres im Wege.

a) Abscheidung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Ihre Erkennung und Abscheidung, nicht aber die restlose Aufklärung ihrer Konstitution, ist erst in letzter Zeit geglückt.

z; Trennung durch Halogenierung.

Die Ermittlung der Menge ungesättigter Verbindungen bzw. ihre Charakterisierung durch Bestimmung der Jodzahl (s. S. 764f.) ist bei Teerölen nur beschränkt anwendbar, da¹ die hier vorliegenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, im Gegensatz zu den normalen ungesättigten Fettsäuren, vielfach nicht die theoretisch berechnete Menge Halogen addieren, während andererseits Substitutionen einen zu hohen Halogenverbrauch vortäuschen können. Der Theorie entsprechende Werte findet man (nach Hanuš, Wijs oder Winkler) nur bei Monoolefinen, wie Trimethyl-äthylen, Methyl-äthyl-äthylen, n-Hexylen, Isohexylen usw., auch bei hochmolekularen Olefinen, wie Ceten², sowie bei cyclischen Monoolefinen mit der Doppelbindung im Ring (z. B. Cyclohexen) oder in der Seitenkette (z. B. Styrol) und selbst noch beim Limonen und anderen Terpenen, die je eine Doppelbindung im Ring und in der Seitenkette besitzen. Dagegen findet man bei Kohlenwasserstoffen mit 2 Doppelbindungen in der Kette oder im Ring, z. B. bei Isopren (mit 2 konjugierten Doppelbindungen), Heptadien oder aliphatischen Terpenen, sowie bei cyclischen Verbindungen, bei normaler Dauer der Halogeneinwirkung zu niedrige Werte, die sich erst bei sehr großen Halogenüberschüssen den berechneten nähern; da hierbei aber neben der Addition in wechselndem Maße Substitution stattfindet, kann man aus den so erhaltenen Jodzahlen keine auch nur annähernden Schlüsse auf die Menge anwesender Diolefine ziehen. Bei bicyclischen Terpenen mit Brückenbindung bleibt die p-Brückenbindung (Camphen) bei Bromeinwirkung intakt, die m-Brückenbindung (Pinen) verhält sich aber wie eine einfache Doppelbindung².

Über die Feststellung der Halogensubstitution neben Addition s. S. 772.

¹ W. F. Faragher, W. Gruse u. Garner: Journ. Ind. engin. Chem. **13**, 1044 (1921).

² Klimont: Arch. Pharmaz. **250**, 561 (1912).

Aus den erwähnten Gründen bereitet die Isolierung einzelner ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus dem Neutralöl des Teeres, sowie die Erkenntnis ihrer Struktur auf diesem Wege bedeutende Schwierigkeiten, die nur unter besonders günstigen Verhältnissen, z. B. bei niedrigsiedenden Fraktionen der Gasbenzine, überwunden werden können.

So konnte F. Heusler¹ durch „fraktionierte“ Bromierung nur bei den unter 80° siedenden Fraktionen in ätherischer Lösung zu Bromverbindungen gelangen, die im Vakuum ohne Zersetzung destillierbar waren und nach ihren Analysen Gemische von Hexylen- und Heptylenbromid erkennen ließen.

Bessere Ergebnisse erzielten Krollpfeiffer und Seebaum² durch Einwirkung von sehr verdünntem Bromdampf auf ein Gasbenzin aus Steinkohlenurteer aus der Gelsenkirchener Drehtrommelanlage.

Sie leiteten einen trockenen CO₂-Strom durch Brom und dann in die gekühlten Benzinfractionen bis zum Beginn der Braunfärbung und dem Auftreten von HBr im Abgas. Die mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschenen Bromprodukte wurden mehrfach im Vakuum fraktioniert; sie stellten nach Analyse und physikalischen Konstanten reine Dibromide von Monoolefinen dar. (Vgl. auch die „trockene Jodzahlbestimmung“ nach Pöll, S. 455.)

Tabelle 113. Bromierung und Ozonisierung eines Steinkohlenteerbenzins.

Fraktion des Gasbenzins	Dibromid	Regeneriertes Olefin	Ozonid	Spaltungsprodukte des Ozonides	Konstitution des Olefins
33—36	Ausbeute 50%, Kp ₁₄ : 56—66°	Ausbeute 15% des Dibromids, Kp. 34—37°	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{O}-\text{O} \end{array}$ Ausbeute 55% der angewandten Pentene	nur Propionsäure isoliert	Penten-(2)
36—40	2 Dibromide, Kp ₁₄ : 65 bis 69°, Ausbeute zusammen etwa 35%	Ausbeute 12% des Dibromids, Kp. 35,7 bis 37,2°	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{O}-\text{O} \end{array}$	nur Aceton und Essigsäure nachgewiesen	2-Methylbuten-(2) (Trimethyläthylen)
63—67	Hauptanteil Kp ₂₄ : 100—101°	—	—	nur Essigsäure nachgewiesen	—
67—70	—	—	Wahrscheinlich $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{O}-\text{O}-\text{O} \end{array}$ (von Neutralöl ausgegangen) Ausbeute 50%	Aceton und wahrscheinlich Propionaldehyd	wahrscheinlich 2-Methylpenten-(2)
79—82	Kein einheitliches Dibromid, Kp ₁₄ : 88—91° (Dibromhexan?)	—	—	—	—

¹ F. Heusler: Ber. 25, 1665 (1892); 28, 488 (1895).

² Krollpfeiffer u. Seebaum: Journ. prakt. Chem. [2] 227, 131 (1928).

Zur Reindarstellung der Olefine wurden etwa 100 g Dibromid zu einer Aufschlämmung von 80 g Zinkstaub in 300 ccm Eisessig zugetropft; durch mehrfaches Fraktionieren der Reduktionsprodukte wurden die reinen Olefine in einer Ausbeute von etwa 50% der Theorie erhalten. Nach Baeyer¹ werden hierbei nur solche Bromide entbromt, welche beide Bromatome an benachbarten Kohlenstoffatomen tragen.

Die Konstitution der Olefine wurde nach dem Ozonverfahren von Harries (vgl. S. 628) erforscht; statt der aus den Bromiden regenerierten reinen Olefine wurden hierzu zum Teil auch die überwiegend aus Monoolefinen bestehenden Neutralölfractionen benutzt.

Die Ozonisierung selbst erfolgte mittels eines Berthelot-Siemens-Ozonisators nach Harries² in Chloroformlösung; die erhaltenen viscosen Ozonide wurden mit Wasser zerlegt. Die Ausbeute an Ozoniden war relativ gut, ihre Aufspaltung verlief aber wenig einheitlich, da die charakteristischen Produkte der Ozonidsplaltung, wie Säuren, Ketone, Aldehyde, hierbei nur in geringer Ausbeute erhalten werden konnten.

Bei Übertragung dieser Bromierungsmethode auf ein Braunkohlenbenzin erhielten Herzenberg und v. Winterfeld³ aus der Fraktion 113–116° überwiegend harzige Ausscheidungen und nur eine geringe Menge im Vakuum unzersetzt destillierbarer Bromide ($K_{p_{13}}$: 90–105°), die bei der Bromabspaltung ein zwischen 102 und 104° übergehendes Olefin (nach Analyse und Siedepunkt ein Heptylen C_7H_{14}) lieferten.

β) Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf die neutralen Kohlenwasserstoffe.

Der Verlauf dieser Reaktion ist sehr kompliziert, da konz. H_2SO_4 nicht nur sämtliche ungesättigten und aromatischen (nach Ormandy und Craven⁴ sogar gesättigte) Kohlenwasserstoffe, sondern auch gesättigte und ungesättigte Sauerstoff- und Schwefelverbindungen angreift. Aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen werden hierbei Alkohole, Mono- und Dialkylschwefelsäure-ester und polymere Kohlenwasserstoffe, je nach der Konzentration der Säure, Einwirkungsdauer und Konstitution des Olefins, gebildet. Genauer studiert wurde nur das Verhalten der aliphatischen Monoolefine, während über das Verhalten der Diolefine, Terpene und konjugierten Systeme nur ungenaue, vielfach einander widersprechende Angaben vorliegen. Die Art der Reaktionsprodukte hängt in erster Linie von dem Mol.-Gew. des Olefins und dem Verdünnungsgrad der Säure ab⁵; bei zunehmender Molekulargröße und Säurekonzentration entstehen überwiegend Polymerisate, während bei den niederen Homologen verdünnte Säure praktisch völlige Hydratation zu Alkoholen bewirken kann, und zwar, entgegen der weitverbreiteten Ansicht, nicht erst sekundär durch Hydrolyse der Schwefelsäureester, sondern bei nicht zu hohen Temperaturen direkt durch Anlagerung von Wasser.

Bei der Polymerisation der Monoolefine durch H_2SO_4 bilden sich hauptsächlich dimere Verbindungen mit einer Doppelbindung; höhere Polymere

¹ Baeyer: Liebigs Ann. **245**, 169 (1888).

² Harries: ebenda **374**, 333 (1910).

³ v. Winterfeld: Diss. Univ. Berlin 1930.

⁴ Ormandy u. Craven: Journ. I.P.T. **13**, 311, 844 (1927).

⁵ Brooks u. Humphrey: Journ. Amer. chem. Soc. **40**, 822 (1918); Michael u. Brunel: Amer. chem. Journ. **41**, 118 (1909).

entstehen erst bei längerer Einwirkungsdauer und höherer Säurekonzentration in untergeordnetem Maße. Außer der Molekülgröße begünstigt auch die Molekülverzweigung die Tendenz zur Polymerisation¹.

Die Konstitution der Dimeren ist nur in wenigen Fällen aufgeklärt worden, z. B. beim Trimethyläthylen, aus welchem unter Wanderung eines H-Atomes und Aufhebung einer Doppelbindung das dimere Olefin $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2$ entsteht.

Ähnlich verläuft auch der Vorgang bei der Anlagerung von aromatischen Kohlenwasserstoffen an die Doppelbindung, z. B. beim Styrol², welches sich unter der Einwirkung von konz. H_2SO_4 mit den drei Xylenen zu gesättigten α - α -Äthanderivaten der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_3)_2$ kondensiert.

Über das Verhalten von Kohlenwasserstoffen mit mehreren Doppelbindungen gegenüber Schwefelsäure ist wenig bekannt; Terpene, wie Limonen und Terpinen, ergeben vorwiegend dimere, nach ihren physikalischen Konstanten identische Produkte mit 3 Doppelbindungen³.

Für die Erkenntnis der Zusammensetzung der Braunkohlenteeröle sind die Polymerisate von weit größerer Bedeutung als die nur vereinzelt aus den Urteerölen abgetrennten Schwefelsäureester, da bei den stark ungesättigten Urteerölen ganz bedeutende Anteile des Neutralöles (40–50 % und darüber) an der Polymerisation beteiligt sind. Dies wurde durch eingehende neuere Untersuchungen eines aus mitteldeutscher Braunkohle gewonnenen Gasbenzins, sowie der angrenzenden Anteile eines Generatorteeröles bestätigt⁴.

Tabelle 114. Polymerisation gereinigter Gasbenzine mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration (nach Ruhemann).

Siedegrenzen der Fraktion °	Konzentration der Schwefel- säure %	Polymerisiertes Produkt (durchweg dimer)					
		Formel	Kp. °	d_{20}^{20}	n_D^{20}	Mol.-Gew.	
						Gef.	Ber.
110—120	96	C ₁₆ H ₂₄	130—132 (13 mm)	0,8790	1,4890	208	216
54—60 (12 mm)	96	C ₁₈ H ₂₈	170—172 (12 mm)	0,9045	1,503	242	254
150—160	80	C ₂₀ H ₃₂	156—160 (13 mm)	0,8960	1,505	271	272
190—200	80	C ₂₂ H ₃₆	198—200 (14 mm)	0,8914	1,505	298	300
80—100 (12 mm)	96	C ₂₄ H ₃₈	205—210 (12 mm)	0,9316	1,521	324	326
etwa 100 (12 mm)	rauchend, 8% SO ₃	C ₂₄ H ₃₈	215—218 (17 mm)	0,9347	1,521	323	326
		C ₂₄ H ₄₀	221—228 (20 mm)	0,9105	1,524	321	328

¹ Norris u. Joubert: Journ. Amer. chem. Soc. **49**, 873 (1927).

² Kraemer, Spilker u. Eberhardt: Ber. **23**, 3269 (1890); Spilker u. Schade: Ber. **65**, 1686 (1932).

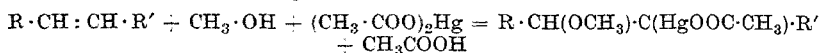
³ Brooks u. Humphrey: l. c.; S. Ruhemann, H. Baumbach u. W. Fischer: Ztschr. angew. Chem. **44**, 75 (1931).

⁴ Ruhemann, Baumbach u. Fischer: l. c.

Decylen, Dodecylen, Hexadecylen und Heneikosylen (aus Erucasäure), reagiert, mit denen wässrige Lösungen keine Fällungen mehr ergeben.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe reagieren mit Mercuriacetat erheblich langsamer, so daß die Einwirkung praktisch erst oberhalb 100° erkennbar wird¹; Paraffine und Cycloparaffine (Naphthene) zeigen überhaupt keine Reaktion.

Aus verschiedenen Gründen hat Tausz vorgeschlagen, statt der Menge der gebildeten Hg-Komplexsalze oder des abgeschiedenen Mercuroacetates die bei der Reaktion nach der Gleichung:



frei werdende Essigsäure zu bestimmen, welche er als Gradmesser für den ungesättigten Charakter der Mineralöle ansieht und daher als „Mercurierungsgrad“ bezeichnet. Der „olefinische Mercurierungsgrad“ ist mithin die Anzahl cem 1,0-n KOH, welche zur Neutralisation der aus 100 g Öl durch Einwirkung methylalkoholischer Mercuriacetatlösung freigewordenen Essigsäure erforderlich sind.

Größeren Schwierigkeiten als beim Erdöl begegnet die Anwendung des Mercuriacetates beim Braunkohlenteeröl, da die neutralen Anteile desselben nur wenig aliphatische Olefine, dagegen erhebliche Mengen Cycloolefine sowie Sauerstoff- und Schwefelverbindungen enthalten, auf die das Mercuriacetat unter Bildung quecksilberfreier Oxydationsprodukte einwirkt².

So fanden Ruhemann, Benthin³ und Kary⁴ bei dem mit Wasserdampf flüchtigen Neutralöl eines Braunkohlenteeröles (Leicht- und Mittelfraktion) einen sehr großen Gehalt an labilen, ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen, die nur geringe Mengen aliphatischer Olefine enthielten; denn in der Kälte fielen fast keine zu Olefinen regenerierbaren Anlagerungs- oder Substitutionsverbindungen mit Mercuriacetat, sondern, neben reichlichen Mengen Mercuroacetat, hauptsächlich harzige Substanzen aus. Beim Erwärmen auf 100° oder Kochen des Neutralöles mit Mercuriacetat wurde der größte Teil des Öles angegriffen. Das Restöl zeigte eine erhebliche Abnahme des O- und S-Gehaltes.

Hingegen gelang es Tropsch und Koch⁵ unter besonders günstigen Verhältnissen, nämlich bei einem aus Wassergas nach dem Syntholverfahren synthetisch erzeugten, neben aliphatischen Monoolefinen mit gerader Kette nur noch gesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Benzin, die Olefine fast quantitativ als Hg-Anlagerungsverbindungen abzuscheiden und aus den Hg-Salzen durch Säureabspaltung in guter Ausbeute zu regenerieren.

Von 17,5 kg synthetischem Benzin, welches bei der Engler-Destillation (s. S. 161) 95% bis 185° siedende Bestandteile ergeben hatte, wurden die bis 75° siedenden Anteile abdestilliert und alsdann an der Kolonne mehrfach fraktioniert. Größere Mengen dieser Fraktionen wurden zunächst mit methylalkoholischer Mercuriacetatlösung bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt, die ausgeschiedene Essigsäure wurde neutralisiert und die schwere Olefinsalzsäure durch Zugabe von KBr von der Paraffinschicht getrennt. Bei der Zersetzung der Olefinsalzsäure mit HCl wurde jedoch zunächst ein stark durch Paraffin verunreinigtes Olefin

¹ Das scheint nicht für alle aromatischen Kohlenwasserstoffe zu gelten, da nach Albiano Cymol selbst beim Sieden mit Mercuriacetatlösung nicht reagierte.

² Hierauf, nicht, wie Tropsch annahm, auf die Nichtbeachtung der Löslichkeit der gesättigten Kohlenwasserstoffe in den Quecksilberdoppelverbindungen sind die negativen Resultate Ruhemanns (s. u.) zurückzuführen.

³ Benthin: Braunkohle **23**, 765 (1924/25).

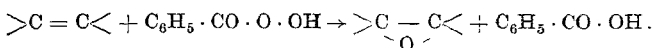
⁴ Kary: ebenda **26**, 577 (1927).

⁵ Tropsch u. Koch: Brennstoff-Chem. **10**, 337 (1929).

erhalten, wie aus der zu niedrigen Jodzahl hervorging; erst bei weiterer Behandlung des Roholefins mit Mercuriacetat und erschöpfender Destillation des unangegriffenen Anteils mit Wasserdampf erhielten Tropsch und Koch bei den höheren Fraktionen Hg-Verbindungen, aus denen bei der Säurespaltung reine Olefine wiedergewonnen wurden. Die Ausbeute an diesen war natürlich erheblich geringer, als dem wahren Olefingehalt der Fraktion entsprach, da auch die mit Wasserdampf abdestillierten Anteile noch olefinhaltig waren. Die so erhaltenen Isomerenmische der Olefine wurden nach mehrfacher Fraktionierung mit verdünnter (2–4%) KMnO_4 -Lösung in der Kälte oxydiert und die erhaltenen Fettsäuren durch die Analyse ihrer Silbersalze und die Schmelzpunkte der Amide, Toluidide und Anilide charakterisiert. So wurden nachgewiesen: Penten-(1), Penten-(2), Hexen-(1), Hexen-(2), 3,3-Dimethylpenten-(1), ferner in den höhersiedenden Fraktionen je ein Hepten, Octen und Nonen, somit nur aliphatische Monoolefine. Außer diesen enthielt das synthetische Benzin nur noch normale Paraffine und sehr wenig Benzol und Toluol.

δ) Oxydation mittels organischer Persäuren.

Nach Prileshajew¹ wirkt die schon lange bekannte Benzoeopersäure (Benzoylhydroperoxyd) auf ungesättigte Verbindungen, sowohl cyclische als auch aliphatische, unter Anlagerung eines Sauerstoffatoms an jede Doppelbindung und Bildung eines Oxydes ein:



Die Reaktion verläuft in mancher Hinsicht ähnlich der Ozonisierung und kann wie diese zur Konstitutionsaufklärung ungesättigter Verbindungen dienen; sie hat aber den Vorteil einer leichteren experimentellen Handhabung und einer großen Beständigkeit der nicht explosiven Additionsprodukte, die ähnlich wie die Ozonide in Derivate umgewandelt und aufgespalten werden können.

Zur Durchführung der Reaktion wird zu der auf 0° abgekühlten Lösung der Perbenzoesäure in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Chloroform, die gleichfalls abgekühlte Lösung der zu oxydierenden Substanz im gleichen Lösungsmittel allmählich und unter Rühren hinzugefügt, wobei möglichst theoretische, z. B. aus der Jodzahl berechnete, Mengen Reagens angewandt werden.

Die wenig beständige Benzoeopersäure wird zweckmäßig nach v. Baeyer² hergestellt, wenn kleine Mengen in Frage kommen, während nach Clover und Richmond³ (Zersetzung von Benzoesäureanhydrid durch H_2O_2 in alkalischer Lösung) schlechte Ausbeuten entstehen. Größere Mengen Persäure werden am besten nach der Modifikation von Levy und Lagrave⁴ gewonnen, wobei als bestes Lösungsmittel für Benzoylsuperoxyd Toluol benutzt wird, während der von Baeyer angewandte Äther das Superoxyd wenig löst und beim Erhitzen in Suspension unvermeidliche lokale Überhitzungen die Ausbeute außerordentlich verschlechtern.

Nach Pummerer⁵ ist die Benzoeopersäure in 0,85%iger CHCl_3 -Lösung (allgemein in sehr verdünnter Lösung) sehr beständig; nach 24 h sind erst etwa 3% der Persäure zersetzt. Für die nachfolgend beschriebenen Umsetzungen erübrigt sich die Isolierung der Persäure; die bei der Darstellung erhaltene CHCl_3 -Lösung ist ohne weitere Reinigung verwendbar.

¹ Prileshajew: Ber. **42**, 4811 (1909); Journ. russ. physikal.-chem. Ges. **42**, 1387 (1910); **43**, 609 (1911); **44**, 613 (1912); C. **1911**, I, 1279; II, 268; **1912**, II, 2090.

² v. Baeyer: Ber. **33**, 1575 (1900).

³ Clover u. Richmond: Amer. chem. Journ. **29**, 202 (1903).

⁴ Levy u. Lagrave: Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 1597 (1925).

⁵ Pummerer: Ber. **55**, 3467 (1922).

Nach Prileschajew entstehen bei der Einwirkung der Perbenzoesäure auf aliphatische und cyclische Olefine, z. B. auf Tetramethyläthylen, n-Octylen, die isomeren Di-isobutylene, n-Decylen, 1,2-Dimethyl-cyclohexen, Limonen und Pinen, beständige Oxyde bzw. Dioxyde (je nach der Menge aktiven Sauerstoffs) in Ausbeuten von etwa 70–75%. Diese gehen durch Wasseranlagerung beim Stehenlassen mit verdünnter H_2SO_4 in die entsprechenden viscosen Glykole $C_nH_{2n}(OH)_2$ und Tetrole $C_nH_{2n-2}(OH)_4$, bzw. durch Anlagerung von Essigsäureanhydrid in Diacetate $C_nH_{2n}O_2(CH_3CO)_2$ oder mit Acetylchlorid in Additionsverbindungen der Formel $C_nH_{2n}O \cdot ClCO \cdot CH_3$ über. Manche dieser Oxyde vermögen sich bei der Behandlung mit Chlorzink zum Keton bzw. Aldehyd zu isomerisieren.

Ähnlich wie die Perbenzoesäure verhalten sich ungesättigte Bindungen gegenüber den von d'Ans¹ zuerst dargestellten Persäuren der aliphatischen Reihe, wie Peressigsäure (Acetylhydroperoxyd), Perpropionsäure, Perbuttersäure u. a. m.; sie sind viel beständiger als die Benzoeperensäure, binden also den aktiven O stärker, wodurch sowohl ihre Darstellung als auch ihre experimentelle Anwendbarkeit sehr erleichtert wird.

Sie werden nach d'Ans aus den entsprechenden Säureanhydriden durch Einwirkung von 80–98%igem H_2O_2 nach der Gleichung: $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 + 2 H_2O_2 = 2 CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot OH - H_2O$ dargestellt, indem man 1 Mol Anhydrid unter nicht zu starker Kühlung zunächst tropfenweise mit 1 Mol H_2O_2 versetzt, sodann als Katalysator 1% konz. H_2SO_4 zufügt und dann erst das zweite Mol H_2O_2 hinzugibt. Nach 12 h Stehen destilliert man die Persäure bei 10–20 mm und 20–35° über, wobei eine 70–80%ige Säure übergeht. Hochprozentiges H_2O_2 erhält man am einfachsten durch vorsichtige Destillation des käuflichen 30%igen Perhydrols Merck bei 50–70 mm Druck auf dem Wasserbade. Bei der Darstellung der meist anzuwendenden Peressig- und Perpropionsäure kann man statt vom Anhydrid auch von der billigeren Säure ausgehen, welche, unter Zugabe von 1–2 g konz. H_2SO_4 , vorsichtig mit der entsprechenden Menge 75 bis 85%igem H_2O_2 versetzt wird. Man gelangt so direkt zu einer 45–50%igen Persäure, welche durch Destillation über konz. H_2SO_4 auf 70–90% gebracht werden kann².

Nach Böeseken³ wirkt Peressigsäure auf aliphatische und cyclische Olefine anders ein als Perbenzoesäure. Im ersten Falle entstehen als Endprodukte die Monoacetate der Glykole, bei der Perbenzoesäure aber die Oxyde. Böeseken erklärt dies dadurch, daß die Perbenzoesäure in eine tautomere Form:

$C_6H_5 \cdot \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \cdot OH$, die leicht O abgibt, übergehen kann, was bei der Peressigsäure

nicht der Fall sein soll. Er bestätigte diesen Vorgang bei 2,3-Butylen, Cyclopenten, Cyclohexen und Stilben, welch letzteres nach Tausz mit Mercuriacetat nicht reagiert.

Nach Herzenberg und v. Winterfeld⁴ ist aber die Wirkungsweise der aliphatischen Persäuren im Prinzip die gleiche wie die der Perbenzoesäure, und es hängt nur vom Lösungsmittel (dissozierende oder nicht

¹ J. d'Ans: Ber. 45. 1848 (1912); 48, 1136 (1915).

² J. d'Ans: Ztschr. anorgan. Chem. 84, 146 (1914).

³ Böeseken: Rec. Trav. chim. Pays-Bas [4] 47, 694, 840 (1928).

⁴ v. Winterfeld: Diss. Univ. Berlin 1930. S. 33.

dissoziierende, organische oder Wasser) und der Menge und Konzentration der Persäure ab, ob Oxyd, Glykol oder Monoester desselben als Hauptprodukte auftreten. Die Persäuren zeigen nämlich in ihren chemischen Reaktionen einen doppelten Charakter: einerseits verhalten sie sich als organische Säuren wie die Glieder der Fettsäurereihe, d. h. sie lassen sich wie diese, besonders in sauren Lösungsmitteln, an Doppelbindungen anlagern; andererseits zeigen sie in neutralen Lösungsmitteln (Äther, Benzol u. dgl.) vornehmlich die oxydierenden Eigenschaften der Hydroperoxyde und führen demgemäß Olefine in Alkylenoxyde über.

So wird bei der Oxydation des Cyclohexens mit Peressigsäure in essigsaurer Lösung das Monoacetat des Cyclohexandiols, in ätherischer Lösung jedoch Cyclohexenoxyd gebildet¹. Ähnlich verhalten sich Limonen und Trimethyläthylen, während bei den Dienen mit konjugierten Doppelbindungen, analog dem Oxydationsvorgang mit Pb-tetraacetat, nur die eine Doppelbindung leicht oxydiert wird; so konnte aus Cyclopentadien bei der Oxydation mit Perpropionsäure nur Cyclopentendiol isoliert werden, während bei Anwendung übersäuerter Persäure sich gesättigte Oxydationsprodukte bilden, die infolge Polymerisation nicht mehr unzersetzt destillierbar sind.

Auch die Reaktionsgeschwindigkeit wird von der Natur des Lösungsmittels erheblich beeinflusst; so ergab sich bei Braunkohlenbenzinen eine starke Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit von Perpropionsäure in der Reihenfolge: Äther, Chloroform, Benzol. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt in der homologen Reihe der aliphatischen Persäuren mit steigendem C-Gehalt zu, in gleichem Maße, wie die Bindungsfestigkeit des aktiven O-Atoms abnimmt; so steigern sich die Ausbeuten an Oxydationsprodukten ganz erheblich in der Reihenfolge Peressig-, Perpropion- und Perbuttersäure. Allerdings wird man aus praktischen Gründen über die Perpropionsäure kaum hinausgehen.

Nach diesen Erfahrungen klärten Herzenberg und v. Winterfeld² mit Hilfe der Perpropionsäure die Konstitution der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Braunkohlenbenzine weitgehend auf. Zur Milderung der Reaktion wurden die Benzine mit Äther verdünnt; Äther und unangegriffenes Benzin wurden abdestilliert und das Gemisch der Propionate der Diöle ohne weitere Reinigung mit methylalkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur verseift, das überschüssige Alkali durch CO_2 abgestumpft und das nach dem Vertreiben von Alkohol und Wasser verbleibende Gemisch von Salz und Glykolen oftmals mit Chloroform extrahiert. Die erhaltenen Glykolgemische wurden zunächst mehrmals an einer Widmerkolonne fein fraktioniert und die Konstitutionsermittlung hauptsächlich durch 2 Methoden vorgenommen: durch oxydative Aufspaltung der Diöle mittels KMnO_4 und Bleitetrapropionat, wobei, je nach der Art des Diöls, Ketone, Aldehyde, Dialdehyde, Dicarbonsäuren und Ketosäuren sich bilden können, sowie durch Wasserabspaltung und Umlagerung derselben zu Ketonen und Dioxanen mittels verdünnter H_2SO_4 . Erschwert wurde die Konstitutionsaufklärung durch das außerordentlich komplizierte Gemisch der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, insbesondere aber durch die Bildung von Glykoläthern neben den Glykolen, welche durch Abspaltung von 1 Mol H_2O aus 2 Diölmolekülen entstehen.

Eine Übersicht über die Ergebnisse bei einem im Schwelgenerator gewonnenen Gasbenzin der Deutschen Erdöl A.-G. (Rositz) gibt Tabelle 116.

¹ Arbusow u. Michailow: Journ. prakt. Chem. [2] 127, 92 (1930).

² Herzenberg u. v. Winterfeld: l. c.

Tabelle 116. Abscheidung ungesättigter Kohlenwasserstoffe aus

Fraktion Jodzahl	Persäure- menge daraus ber. %	Erhalten in %, der Fraktion daraus Kohlen- wasserstoff ber. %			Gefunden	
		Pro- pionate %	Gly- kole %		in Diol- fraktion	Glykol (1,2)
38—42° Jodzahl 266	107	30,7	14,3	9,7; Pentene	80—83° (11 mm)	Trimethyl- äthylenglykol
					120—130° (11 mm)	Cyclopentandiol
63—66° Jodzahl 194	100	40,7	19,1	14; Hexene	77—82° (10 mm)	aliphatisches Hexandiol und Heptandiol
					92—97° (10 mm)	aliphatisches Hexandiol
					112—117° (10 mm)	1-Methylcyclo- pentandiol
					117—122° (10 mm)	aliphatisches Hexandiol
					145—150° (3 mm)	Glykoläther eines aliphatischen Pentandiols $C_{10}H_{20}O(OH)_2$
					155—160 (3 mm)	cyclischer Glykoläther $C_{12}H_{22}O(OH)_2$
82—84° Jodzahl 114	103	—	8,5	6; Cyclo- hexene	120—125° (13 mm)	trans-Cyclo- hexandiol
100—107°	—	—	2,3	1,6; Heptene	97—102° (10 mm)	cyclisches Heptandiol
					107—113° (10 mm)	aliphatisches n-Heptandiol
131—134°	—	—	—	—	121—126° (12 mm)	cyclisches Octandiol

Die von S. Ruhemann¹ bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf die Braunkohlenbenzine aufgefundenen Diene konnten durch die Perpropionsäure bisher nicht festgestellt werden, da die primär gebildeten ungesättigten Oxyde und Diole sich

¹ S. Ruhemann: Ztschr. angew. Chem. 44, 75 (1931).

Braunkohlen-Gasbenzin (nach Herzenberg und v. Winterfeld).

Konstitutionsermittlung	Ungesättigter Kohlenwasserstoff nachgewiesen
1. Mono-phenylurethan: Schmp. 125°, Mischschmelzpunkt mit synthetischem Präparat. 2. Oxydative Aufspaltung des Diols mit Pb-tetrapropionat ergab: Acetaldehyd (Nitrophenylhydrazon) und Aceton (Benzylidenaceton).	Trimethyl-äthylen C_5H_{10}
1. Di-phenylurethan: Schmp. 212°, Mischschmelzpunkt mit synthetischem Produkt. 2. Bei H_2O -Abspaltung und Umlagerung mit 25%iger H_2SO_4 erhalten: Cyclopentanon (Semicarbazon) und reines Cyclopentandiol.	Cyclopenten C_5H_8 $\begin{array}{c} H_2 - H \\ \quad \\ H_2 - H \\ \\ H_2 \end{array}$
Umlagerung mit 25%iger H_2SO_4 bei 100° ergab: a) ein aliphatisches Hexanon (Analyse, Mol.-Gew.), b) Dioxan eines aliphatischen Heptandiols.	aliphatisches Hexen C_6H_{12} und aliphatisches Hepten C_7H_{14}
1. Di-phenylurethan: Schmp. 170°. 2. Umlagerung mit 25%iger H_2SO_4 : Dioxan eines aliphatischen Hexandiols (Analyse, Mol.-Gew.).	aliphatisches Hexen mit tertiärem C-Atom C_6H_{12}
Umlagerung mittels 25%iger H_2SO_4 ergab: α -Methylcyclopentanon, erkannt durch das Semicarbazon und die oxydative Aufspaltung mittels CrO_3 zu γ -Acetyl-buttersäure.	1-Methyl-cyclopenten: $\begin{array}{c} H_2 - H \\ \quad \\ H_2 - CH_2 \\ \\ H_2 \end{array}$
1. Di-phenylurethan: Schmp. 87°. 2. Behandlung mit 25%iger H_2SO_4 bei 100° ergab ein reines, aliphatisches Hexandiol, das unter diesen Bedingungen durch H_2SO_4 kein H_2O abspaltete.	aliphatisches Hexen C_6H_{12} mit normaler Kette
Bei H_2O -Abspaltung durch 40% ige H_2SO_4 wurde das Dioxan eines aliphatischen Pentandiols erhalten.	aliphatisches Penten C_5H_{10}
1. Mol.-Gew. bestimmt (Anilin); OH-Zahl nach Tschugaeff. 2. Acetylierung zu einem Diacetylcster (Verseifungszahl, Analyse).	1-Methyl-cyclopenten
1. Schmelzpunkt des krystallinischen Diols 104°. Di-phenylurethan Schmp. 212°. 2. Oxydative Aufspaltung mit Pb-tetrapropionat ergab Adipindialdehyd (Nitro-phenylhydrazon: Schmp. 169°).	Cyclohexen C_6H_{10} $\begin{array}{c} H_2 \\ \quad \\ H_2 - C = C - H \\ \quad \\ H_2 - C - C - H \\ \quad \\ H_2 \end{array}$
Schmelzpunkt des krystallinischen Diols 94°. Analyse.	cyclisches Hepten C_7H_{12}
Oxydation mit $KMnO_4$ lieferte Ketosäure $C_7H_{12}O_3$ (Schmelzpunkt des Semicarbazons 184°).	aliphatisches n-Hepten-(1) C_7H_{14}
Oxydation mit $KMnO_4$ ergab 2 Ketosäuren, deren Semicarbazone dargestellt wurden.	cyclisches Octen C_8H_{14}

unter der Einwirkung der Propionsäure rasch weiter polymerisierten. Doch gelang der Nachweis von Cyclopentadien in der Fraktion 38—42° durch selektive Polymerisation mittels verdünnter HCl zu krystallisiertem Dicyclopentadien, während die einfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf diese Weise noch nicht polymerisiert werden.

Die gleichen Kohlenwasserstoffe: Trimethyläthylen und Cyclopenten, die in der Braunkohlenbenzinzufraction 38—42⁰ aufgefunden worden waren, wurden auch in der entsprechenden Fraktion eines Urteerbenzin aus einer Steinkohle des Ruhrgebietes (Zeche Matthias Stinnes) festgestellt, was auf eine weitgehende Ähnlichkeit in der chemischen Natur der teerbildenden Bitumina beider Kohlearten hinweist.

ε) Einwirkung von Schwefelchlorür.

Nach Niemann¹ und Guthrie² werden bei der Einwirkung von Äthylen und Amylen auf die beiden Schwefelchloride die entsprechenden Sulfide und Disulfide $(R \cdot CHCl \cdot CH \cdot R)_2S$ und $(R \cdot CHCl \cdot CH \cdot R)_2S_2$ gebildet. Auch die neueren Arbeiten³ betrafen nur die niederen Olefine (Äthylen, Propylen, Butylen) und Homologe derselben, dagegen nicht Diolefine und cyclische ungesättigte Kohlenwasserstoffe; sie ergaben, daß die Einwirkung bereits unter 100⁰ stattfindet unter Bildung der einfachen Sulfide als Hauptprodukte, wobei S_2Cl_2 schneller reagiert als SCl_2 , ferner, daß höhere Homologe, wie Butylen, bedeutend rascher einwirken als Äthylen. Die primär gebildeten Sulfide, wie β - β' -Dichlordipropylsulfid $(CH_3 \cdot CHCl \cdot CH_2)_2S$ reagieren sowohl mit SCl_2 als auch bei 70⁰ mit S_2Cl_2 weiter unter Bildung höher chlorierter Verbindungen und werden durch konz. HNO_3 zu Sulfoxyden, Sulfonen und Sulfosäuren oxydiert. Neben den Sulfiden bilden sich unter diesen Verhältnissen nur wenig Disulfide.

Die Reaktion ist für die Isolierung und Konstitutionsbestimmung ungesättigter Kohlenwasserstoffe ungeeignet, da sie, insbesondere bei einem Homologengemisch, wenig einheitlich verläuft und zu Verbindungen führt, aus denen die Kohlenwasserstoffe sich nicht wieder regenerieren lassen und deren Konstitution, infolge des Eintritts von Chlor und Schwefel in wechselndem Verhältnis, aus der Zusammensetzung nicht klar ersichtlich ist.

Beim Versuch Lorands⁴, durch Einwirkung von Schwefelchlorür auf Erdöldestillate bei Wasserbadtemperatur die ungesättigten Kohlenwasserstoffe derselben in ihrer Gesamtheit von den übrigen Kohlenwasserstoffgruppen zu trennen, reagierten gesättigte Kohlenwasserstoffe nur schwach, ungesättigte sehr heftig; doch gibt diese Arbeitsweise nur vergleichende, aber nicht quantitative Ergebnisse.

Auch die wichtige Trennung der ungesättigten von den aromatischen Kohlenwasserstoffen ist (zumindest bei den höheren Homologen) auf diese Weise nicht durchführbar, da z. B. Anthracen⁵ schon bei gewöhnlicher Temperatur mit S_2Cl_2 unter Bildung eines Anthryl-9-dithiochlorids $C_{14}H_9S \cdot SCl$ und HCl -Abspaltung reagiert. Inwiefern auch andere aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Naphthalin oder Derivate desselben, mit S_2Cl_2 reagieren, ist nicht bekannt. Von zweifelhaftem Wert erscheint daher auch die Methode von Faragher, Morrell und Levine⁶ (vgl. S. 213), bei welcher für die Berechnung der Menge der Olefine und Aromaten außer der Einwirkung von S_2Cl_2 auch diejenige von 98%iger H_2SO_4 herangezogen wird. Letztere löst Olefine und Aromaten, während ersteres nur Olefine angreifen soll; aus der Differenz wird demgemäß der Aromatengehalt berechnet, was jedoch aus den oben angeführten Gründen nicht unbedingt richtig erscheint. Bestenfalls wäre die Methode auf Benzine anwendbar, und zwar mit der Modifikation, nach der S_2Cl_2 -Einwirkung das unveränderte Restbenzin mit Wasserdampf überzudestillieren, da sonst bei der Abtrennung im Scheidetrichter durch die an dem ausgeschiedenen Schwefel anhängenden Öltröpfchen die mechanischen Verluste zu bedeutend werden.

¹ Niemann: Liebigs Ann. 113, 288 (1860).

² Guthrie: Journ. chem. Soc. London 12, 112 (1860).

³ C. S. Gibson u. Pope: ebenda 117, 271 (1920); Pope u. Smith: ebenda 119, 396 (1921); Coffey: ebenda 119, 94 (1921).

⁴ E. Lorand: Ind. engin. Chem. 19, 733 (1927).

⁵ P. Friedländer u. A. Simon: Ber. 55, 3969 (1922); Lippmann u. Pollack: ebenda 34, 2767 (1901).

⁶ Faragher, Morrell u. Levine: Ind. engin. Chem. Anal. Edit. 2, 18 (1930).

b) Aromatische und partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die partiell hydrierten aromatischen Kohlenwasserstoffe zählen zwar im Sinne der Strukturchemie zu den ungesättigten Kohlenwasserstoffen, sie werden indessen hier mit den Aromaten zusammen abgehandelt, da sie im wesentlichen durch Dehydrierung zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, denen sie auch genetisch nahe stehen, gekennzeichnet werden.

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Urteerölen dürften nicht durch thermische Reduktion der Phenole, sondern, wie Ruhemann und W. Fischer¹ es an Braunkohlenteerölen zeigten, durch Dehydrierung primär gebildeter, hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe entstehen. Der Schwelteer aus der entbituminierten Kohle² enthielt nämlich auch die gleichen aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, wie der aus dem Bitumen durch Schwelung gewonnene, und zwar die gleichen Naphthalinderivate, wie sie von Herzenberg und Ruhemann³ im Generatorsteer bereits nachgewiesen und ihrer Konstitution nach erforscht worden sind. Es kann daher für beide Teere nur der gleiche Teerbildner in Frage kommen, und zwar das Harzbitumen, da auch die „entbituminierte“ Kohle noch reichliche Mengen sog. „Druckbitumens“ enthält⁴, welches nach Kerenji⁵ zum größeren Teil aus einem höher polymerisierten, aber ebenso konstituierten Harz besteht. Das Harzbitumen muß überhaupt als die Hauptquelle der bei der Schwelung gebildeten ringförmigen Verbindungen (auch der Phenole) angesehen werden, während das Wachs, seiner aliphatischen Natur entsprechend, im wesentlichen kettenförmige Verbindungen liefert. Die Bildung der cyclischen Kohlenwasserstoffe wird durch die Tatsache charakteristisch beleuchtet, daß ein aus der entbituminierten Kohle erhaltener, phenolreicher Dampfsteer, entsprechend seiner schonenden Bildungsweise, fast keine aromatischen, hingegen viele hydroaromatische Kohlenwasserstoffe enthielt.

Ob die erwähnten Anschauungen auch für den Urteer aus Steinkohle gelten, kann nicht ohne weiteres gesagt werden, da über das Bitumen derselben nur wenig bekannt geworden und seine Rolle bei der Teerbildung so gut wie unerforscht ist. Beim Hochtemperaturteer (z. B. Kokerteer) liegen jedenfalls andere Verhältnisse vor; hier ist zweifellos ein erheblicher Anteil der aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Kondensation thermisch gebildeter ungesättigter Spaltstücke, wie z. B. Acetylen, entstanden⁶.

α) Aromatische Kohlenwasserstoffe.

Während das Vorkommen von Naphthalin und Benzolhomologen in dem bei höherer Temperatur (etwa 650–700°) gewonnenen Rollofen-Schwelsteer schon Heusler⁷ bekannt war, wurde neuerdings das Vorhandensein dieser Aromaten in den auf schonende Weise (z. B. im Thyssen-Drehofen) erhaltenen Steinkohlen-Urteeren bestritten und das Fehlen des Naphthalins

¹ Ruhemann u. W. Fischer: Braunkohle 27, 925, 951 (1928).

² Als „entbituminierte“ Kohle bezeichnet man die im Soxhletapparat bei gewöhnlichem Druck extrahierte Kohle. Über das „Druckbitumen“ s. u.

³ Herzenberg u. Ruhemann: Ber. 60, 889 (1927).

⁴ Bei 270° unter Druck (45–50 at) noch mit Benzol extrahierbares Bitumen.

⁵ Kerenji: Braunkohle 30, 508, 529 (1931).

⁶ Siehe W. Hagemann: Braunkohle 28, 1078, 1095 (1929).

⁷ Heusler: Ber. 25, 1677 (1892).

geradezu als Kennzeichen dieser Urteere angesehen¹. Selbst im Steinkohlen-Urteer sind aber noch 0,02–0,2% Naphthalin² und im Braunkohlen-Generatorsteer noch erheblichere Mengen desselben nachgewiesen worden. Immerhin ist das völlige Zurücktreten der ersten Glieder der Reihe, wie Benzol und Naphthalin, gegenüber den zahlreich vorkommenden höheren Homologen für alle Tieftemperaturteere charakteristisch. Deshalb kann man auch das Naphthalin aus der entsprechenden Fraktion nicht durch bloßes Ausfrieren, sondern erst nach Überführung in das im Öl schwerlösliche Pikrat abscheiden. Die bei der Analyse der Erdöldestillate vielfach benutzten, selektiv wirkenden Lösungsmittel, wie Dimethylsulfat, flüssiges SO₂, Methanol³, Essigsäure-anhydrid⁴ u. a. m., bewirken wohl eine gewisse Anreicherung der Aromaten im Extrakt, nicht aber ihre quantitative Abtrennung, insbesondere von den ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Diese ist bei den Braunkohlenteerölen noch weniger als bei den Erdöldestillaten durchführbar, da neben den ungesättigten Kohlenwasserstoffen auch die Sauerstoff- und Schwefelverbindungen der Urteeröle in den genannten Lösungsmitteln löslich sind. Die bei manchen Erdölraffinaten zur Bestimmung des Aromatengehalts anwendbare Valentasche Probe (S. 209) versagt daher bei Braunkohlenteerölen gänzlich.

Für den Nachweis der aromatischen Kohlenwasserstoffe, Abscheidung einzelner Individuen und ihre ungefähre, quantitative Ermittlung kommen bei den Benzolhomologen des Braunkohlenteers nur die Nitrierung und Sulfonierung in Frage, bei den mehrkernigen, kondensierten Ringssystemen, wie Naphthaline, Anthracene u. a. m., weiterhin die Überführung in schwerlösliche Pikrinsäureverbindungen.

So wies F. Heusler⁵ im Leichtöl eines Rollofen-Schwelteeres Benzol, Toluol, m-Xylol und Mesitylen nach, indem er die Fraktionen, deren Siedegrenzen dem gesuchten Kohlenwasserstoff entsprachen, nitrierte und im Nitrierungsprodukt Dinitrobenzol, Dinitrotoluol, Dinitroxylol bzw. -mesitylen usw. durch Analyse und Schmelzpunkt charakterisierte.

In den nach neueren Verfahren schonend gewonnenen Generator- und Schwelteeren treten neben den aromatischen Kohlenwasserstoffen — im Sinne der oben erwähnten Anschauungen über ihre Entstehung — die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe besonders hervor⁶.

So schwankte in den neutralen Gasbenzinfractionen 75–95° eines mitteldeutschen Generatorsteeres der Gehalt an Benzol zwischen 5,5 und 11,3%; zur Erzielung möglichst quantitativer Werte wurde das Benzol nach K. A. Hofmann⁷ durch Schütteln der Fraktion mit frisch bereiteter Nickel-ammoniak-cyanür-Lösung bestimmt, wobei sich das Benzol in Form eines grauen, amorphen Komplexsalzes der Formel $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ abschied. Unter den höheren Homologen wurde, außer den von Heusler bereits erwähnten Kohlenwasserstoffen, in der Fraktion 65–67,5° (11 mm) Pseudocumol in Form des 3,5-Dinitro-1,2,4-Trimethylbenzols abgeschieden; doch war die Gesamtmenge der Benzolkohlenwasserstoffe viel geringer, als sie Heusler angab.

Auffällig bei den gefundenen Benzolhomologen, z. B. beim Xylol, ist die zum Teil ausschließliche Bevorzugung der meta-Stellung; o- und p-Xylol

¹ F. Fischer: *Gesamm. Abhandl. Kenntnis Kohle* 6, 167 (1923).

² Weißgerber u. Moehrle: *Brennstoff-Chem.* 4, 82 (1923).

³ Ruhemann: *Ztschr. angew. Chem.* 36, 153 (1923).

⁴ Tausz: *Petroleum* 14, 961 (1919). ⁵ F. Heusler: *Ber.* 25, 1665 (1892).

⁶ Herzenberg u. v. Winterfeld: *ebenda* 64, 1036 (1931).

⁷ K. A. Hofmann: *ebenda* 36, 1149 (1903).

waren nicht nachweisbar und können daher nur in sehr geringer Menge im Braunkohlenteer enthalten sein. Dies dürfte durch die Konstitution des Braunkohlenharzes, dem die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Teeres entstammen, bedingt sein. Nach Renard¹ liefert Kolophonium bei der trockenen Destillation an aromatischen Kohlenwasserstoffen Toluol, m-Xylol, Cumol, m-Cymol und m-Äthyl-propyl-benzol, es zeigt somit ebenfalls ein Hervortreten der m-substituierten Benzolderivate (s. S. 611, Kolophonium).

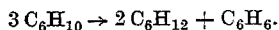
Zur Abscheidung der kondensierten Sechsringsysteme fügt man am besten heiß gesättigte, alkoholische Pikrinsäurelösungen zu der erwähnten Neutralölfraction und wiederholt besser die Fällung 2—3mal, anstatt überschüssige Pikrinsäure zu benutzen, da letztere von den Pikraten beim Umkrystallisieren nur unter großen Verlusten zu trennen ist. Vor Ausfällung der Pikrate destilliert man zwecks Entfernung störender ungesättigter und Sauerstoff-Verbindungen das Neutralöl über Natrium.

Über die acidimetrische Titration von Naphthalin (oder anderen Substanzen, welche molekulare Pikrinsäureverbindungen liefern) vgl. S. 566.

β) Partiiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe.

Für die Kennzeichnung einzelner Individuen dieser Kohlenwasserstoffgruppe kommt vor allem die auf verschiedene Weise durchführbare Dehydrierung zu den leicht und sicher nachweisbaren aromatischen Verbindungen in Frage. Nach Sabatier stellt sich das Gleichgewicht der Hydrierungsreaktion bei Temperaturen über 250° immer mehr zugunsten der Dehydrierung ein, so daß über 300° praktisch nur die letztere stattfindet. Der von ihm angewandte Katalysator, reines Nickel, war für die Dehydrierung jedoch nicht geeignet, da er z. B. bei Cyclohexan das primär entstehende Benzol zu Methan und C aufspaltete. Zelinsky² gelang es, mit milder wirkenden, nach Löw³ dargestellten Katalysatoren, wie Platinmohr oder Platinasbest bzw. Palladium, beim Überleiten der Dämpfe der Sechsringsysteme über die Katalysatoren bei etwa 100° die hydrierten Ringe mit sehr guter Ausbeute zu aromatischen Kohlenwasserstoffen zu dehydrieren, während andere Ringsysteme, wie Pentamethylen-, Heptamethylenverbindungen u. a. m., unter diesen Bedingungen unverändert blieben. Mittels dieser „selektiven Katalyse“ trennte er im Bakuer Erdöl die Hexanaphthene (Sechsringe) von den anderen Naphthenen durch Abbau zu aromatischen Kohlenwasserstoffen; aus den Ergebnissen schloß er, daß die Naphthene des russischen Erdöls hauptsächlich aus cyclischen, jedoch nicht hexahydro-aromatischen Kohlenwasserstoffen bestehen⁴.

Die Kinetik der Dehydrogenisationsvorgänge studierte Zelinsky weiter bei den partiell hydrierten Benzolen. Beim Cyclohexan traten alle 6 dehydrierbaren H-Atome zu gleicher Zeit unter Benzolbildung aus, beim Cyclohexen verläuft der Vorgang komplizierter, indem der abgespaltene Wasserstoff bei niedrigerer Temperatur einen Teil der Substanz, und zwar im molekularen Verhältnis, hydriert:

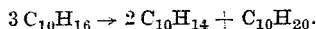


¹ Renard: Ann. Chim. [6] 1, 233 (1884).

² Zelinsky: Ber. 44, 3121 (1911); 45, 3677 (1912); 56, 1249 (1923); 57, 42 51, 669, 2058 (1924).

³ Löw: ebenda 23, 289 (1890). ⁴ Zelinsky: ebenda 56, 1718 (1923).

Es findet somit eine irreversible Katalyse statt, und zwar bei Anwendung von Pd schon bei 165°, somit bei einer Temperatur, bei der Cyclohexan noch unverändert bleibt. Dieses Reaktionsschema gilt für die Äthylenbindung auch dann, wenn sich dieselbe in der Seitenkette des Sechsrings befindet, z. B. beim Methylen-cyclohexan, wobei molekulare Gemische von Toluol und Hexahydrotoluol entstehen. Es gilt insbesondere für die Terpene, von denen z. B. Limonen bei 180–185° in p-Cymol und Menthan umgewandelt wird:



H. Kaffer¹ weist Dekalin und seine Homologen im Steinkohlenteer durch auf aktive Kohle niedergeschlagenes Platin nach, welcher Katalysator das von Zelinsky angewandte Platinmohr an Wirksamkeit übertrifft.

Zur Durchführung der katalytischen Dehydrierung wurde ein neutrales Urteeröl benutzt, das von den ungesättigten und aromatischen, aber auch von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen durch mehrfaches Waschen mit konz. H_2SO_4 und schließlich mit Monohydrat befreit worden war. Durch mehrfaches Überleiten der Fraktion 191–196° bei 320–330° über 5%ige Platin-Kohle (Geschwindigkeit der Ölzuführung 10–15 Tropfen pro Minute) wurde Naphthalin in einer Menge von 2,5% der Fraktion erhalten, wodurch das Vorhandensein von Dekahydronaphthalin in der ursprünglichen Fraktion nachgewiesen ist. Auf ähnliche Weise wurden aus den höhersiedenden Fraktionen nach Dehydrierung α -Methylnaphthalin und 1,6-Dimethylnaphthalin in Form ihrer Pikrate gewonnen.

Als billigeren, zur Dehydrierung gut brauchbaren und gegen Gifte weniger empfindlichen Katalysator empfiehlt Zelinsky² auf Tonerde niedergeschlagenes Nickel; wie bei Mischkatalysatoren oft beobachtet, zeigt dieser Katalysator für die Zwecke der Dehydrierung wesentlich günstigere Eigenschaften als das reine Nickel, während er für die Hydrierung weniger geeignet als dieses erscheint³.

Der Katalysator dehydriert Methyleyclohexan leicht bei 300–310° und eignet sich auch für die Dehydrierung schwefelfreier Öle, versagt jedoch nach Fürth und Jänecke⁴ gegenüber dem stark S-haltigen Neutralöl des Braunkohlenteeres (1–4% S) ziemlich rasch. Bereits bei 0,32% S im Benzin war die katalytische Wirksamkeit von 5 g Nickel auf Tonerde nach Überleiten von 35 ccm Benzin auf die Hälfte herabgesetzt; bei 0,72% S hörte sie nach Überleiten von etwa 40 ccm Benzin praktisch auf, bei 1,04% S schon nach Überleiten von 10 ccm.

Herzenberg und Ruhemann⁵ fanden schließlich in der Dehydrierung mit Schwefel ein geeignetes Mittel zur Dehydrierung der hydromatischen Anteile des Braunkohlenteeres⁶. Die Prüfung der Methode an reinen Sesquiterpenen, z. B. Cadinen, ergab zwar eine um 25–30% schlechtere Ausbeute als die Dehydrierung mit $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ -Katalysator, und ähnliche Unterschiede wurden auch bei der Dehydrierung von neutralen Teerölfrak-

¹ H. Kaffer: Ber. 57, 1261 (1924). ² Zelinsky: ebenda 57, 667 (1924).

³ Herzenberg u. Ruhemann: Braunkohle 26, 526, 558 (1927), fanden, daß die Hydrierung des Caryophyllens an diesem Katalysator nur zum Dihydrid führt, während an reinem Nickel das Tetrahydrid entsteht.

⁴ Fürth u. Jänecke: Ztschr. angew. Chem. 38, 166 (1925).

⁵ Herzenberg u. Ruhemann: Ber. 60, 889 (1927); Braunkohle 26, 526, 558 (1927).

⁶ S. auch Ruzicka: Helv. chim. Acta 4, 505 (1921); 5, 351 (1922); 7, 87 (1924); Vesterberg: Ber. 36, 4200 (1903).

tionen festgestellt (Tab. 117, Anm. 2). Trotzdem lassen die Vorteile der S-Dehydrierung, niedrige Reaktions-temperatur und Unempfindlichkeit gegen S-Verbindungen, diese Methode als einzig brauchbare im vorliegenden Fall erscheinen. Für die weiterhin beschriebene Untersuchung an einem Neutralöl eines mitteldeutschen Braunkohlen-generatorteeres dienten die zwischen 110 und 180° (12 mm) siedenden Fraktionen, aus welchen zunächst durch Schütteln mit Ferrocyanwasserstoffsäure-Lösung der Hauptteil der Sauerstoffverbindungen entfernt wurde.

Beispiel: 50 g der Fraktion 110 bis 116° (10 mm) wurden mit 20 g Schwefelblumen in einem schräg gestellten, mit Luftkühler versehenen Claisenkolben 6 h erhitzt, zunächst auf 180°, bis die heftige Reaktion vorüber war, dann allmählich bis auf 240°. Nach Abflauen der H₂S-Entwicklung wurde vom Schwefel abdestilliert und das übergelassene Öl dreimal über Natrium destilliert, um es von gebildeten Schwefelverbindungen zu befreien¹. Erhalten wurden 22 g von 105 bis 130° (12 mm) siedendes Öl. Das dehydrierte Öl wurde mit heißgesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt, wobei es unter Dunkelfärbung in Lösung ging. Beim Abkühlen erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei, der abgepreßt und durch Aufstreichen auf Ton von anhaftendem Öl befreit wurde. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden 18 g reines Pikrat (gelbe Nadeln vom Schmp. 116°) erhalten, das der Analyse zufolge 1-Methylnaphthalin-pikrat war.

Aus der Fraktion 160—170° konnte durch Ausfällung allein kein einheitliches Pikrat isoliert werden; erst bei der Fraktionierung des aus dem Pikrat regenerierten Kohlenwasserstoffes krystallisierte in farblosen Nadeln ein Kohlenwasserstoff vom Schmp. 115° und der Formel C₁₄H₁₆ aus (die Formel von Oehler² C₁₆H₁₈ ist nach der C-H-Bestimmung des Pikrates falsch). Der

Tabelle 117. Übersicht über die aus den einzelnen Fraktionen erhaltenen Pikrate¹.

Lfd. Nr.	Fraktionen		Eigenschaften der Pikrate			Ausbeute an aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoff in % der Fraktion ³	Konstitution des aromatischen Kohlenwasserstoffs
	Stadegrenzen bei 10 mm	Menge g	Farbe	Schmelzpunkt °	Zusammensetzung		
1	110—116	600	gelb	116	C ₁₁ H ₁₀ · C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ OH	14,5 (etwa 18,8)	1-Methyl-naphthalin
2	120—126	700	rotgelb	112—113	C ₁₄ H ₁₆ · C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ OH	14,0 (etwa 18,0)	Methyl-isopropyl-naphthalin (1,3 oder 3,1)
3	132—138	450	orange	123—124	C ₁₃ H ₁₄ · C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ OH	12,5 (etwa 16,2)	Trimethyl-naphthalin ³
4	160—170	750	ziegelrot braunrot	152 138	C ₁₄ H ₁₆ · C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ OH C ₁₃ H ₁₆ · C ₆ H ₅ (NO ₂) ₃ OH	1,0 (etwa 1,3) 8,0 (etwa 16,4)	wahrscheinlich 2 isomere Tetramethylnaphthaline

¹ Horzenberg u. Ruhemann: Ber. 60, 889 (1927); Braunkohle 26, 526, 558 (1927). ² Die in Klammer beigefügten Zahlen bezeichnen die theoretischen Ausbeuten unter Anrechnung des bei der Schwefeldehydrierung eintretenden Verlustes von etwa 25—30%.

³ Horzenberg u. v. Winterfeld: l. c.

¹ Siehe Friedmann: Brennstoff-Chem. 8, 257 (1927).

² Oehler: Ztschr. angew. Chem. 12, 561 (1899).

Körper gab ein bei 152° schmelzendes Pikrat; aus dem flüssigen Rückstand wurde das isomere, bei 138° schmelzende Pikrat rein dargestellt.

Die bei der Zerlegung der Pikrate mit überschüssigem NH_3 auf dem Wasserbade erhaltenen flüssigen Kohlenwasserstoffe erwiesen sich sämtlich als Naphthalinhomologe. Bei der Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung in der Wärme entstand nämlich in allen Fällen Phthalonsäure $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{CO-COOH})$. In den untersuchten Naphthalinhomologen befanden sich mithin sämtliche Substituenten stets an einem Benzolring. Die weitere Erkenntnis der Art und Stellung dieser Substituenten wurde aus der Oxydation der Kohlenwasserstoffe mittels Chromsäure zu Chinonen und aus der Untersuchung der aus den p-Chinonen durch Aufspaltung mittels KMnO_4 erhaltenen Benzolpolycarbonsäuren gewonnen, sowie auch aus der Aboxydation der Seitenketten durch verdünnte HNO_3 . Hierbei werden α -Naphthochinone durch Permanganat bei Siedetemperatur oxydativ aufgespalten, und es entstehen die wohlbekannten und leicht zu identifizierenden Benzolpolycarbonsäuren, während sich bei der Oxydation mit KMnO_4 bei Zimmertemperatur, unter Erhaltung der Seitenketten, die noch wenig erforschten substituierten Phthalsäuren bilden¹.

Das Verhältnis zwischen der Menge der aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, die sich im übrigen nur durch einen Mehrgehalt an Wasserstoff voneinander unterscheiden, sonst aber strukturantidentisch waren, wurde an der Fraktion 77—89° (11 mm) des gleichen neutralen Braunkohlenteeröles zugunsten der aromatischen Kohlenwasserstoffe gefunden, da der Gehalt dieser Fraktion an Naphthalin 8% betrug, während die Menge der mit Schwefel dehydrierbaren Hydronaphthaline nur zu 2,5% gefunden wurde².

Der Vorschlag von Diels³, an Stelle des Schwefels das ihm verwandte Selen für die Dehydrierung zu benutzen, wobei in ähnlicher Weise Selenwasserstoff abgespalten wird, ist zwar geeignet für die Dehydrierung reiner Verbindungen; die erheblich höhere Dehydrierungstemperatur des Selens (280—340° Badtemperatur beim Selen, gegenüber 180—240° beim Schwefel) dürfte aber der Anwendung dieser Methode auf die Teeröle ziemlich enge Grenzen ziehen.

7) Terpene und Sesquiterpene.

Versuche, Terpene in den Braunkohlenteerölen mit Hilfe der charakteristischen Terpenreaktionen, wie Chlorhydratbildung, Nitroso- und Nitrosylchlorid-Verbindungen u. a. m., nachzuweisen, schlugen fehl⁴, da diese Reaktionen nur bei einem Überwiegen der Terpene und bei weniger komplizierten Gemischen eine Trennung ermöglichen.

Wenngleich das Vorhandensein von Terpenen und Sesquiterpenen in den Ölen, der genetischen Entwicklung der Braunkohle entsprechend, anzunehmen ist, so scheint doch ihre Menge nur sehr gering zu sein, so daß sie nur mit diffizileren Methoden nachweisbar sind:

So wiesen Herzenberg und Ruhemann⁵ spektrophotometrisch als Urheber der bläulichen bzw. blaugrünen Färbung der Mittelfractionen der Braunkohlenteeröle einen in diesen Fractionen angereicherten Abkömmling tricyclischer Sesquiterpene, das Azulen $\text{C}_{15}\text{H}_{18}$, nach, den einzigen bis heute bekannten, tiefblauen Kohlenwasserstoff. Dieser findet sich auch in jenen „blauen Ölen“ angereichert, welche man durch Ausschütteln der Mittellole des Braunkohlenteeröles mit Ferrocyanwasserstoffsäure und Zerlegung der abgeschiedenen Ferrocyanate mit Lauge erhält⁶. Bei der Photometrierung der Absorptionsspektren

¹ Weißgerber u. Kruber: Ber. 52, 346 (1919).

² Herzenberg u. Pasch: ebenda 64, 1036 (1931).

³ Diels: ebenda 60, 2323 (1927). ⁴ F. Heusler: ebenda 25, 1665 (1892).

⁵ Herzenberg u. Ruhemann: ebenda 58, 2249 (1925); Braunkohle 25, 149, 174 (1926/27).

⁶ Ruhemann u. Benthin: ebenda 23, 765 (1924/25).

dieser „blauen Öle“ mittels eines selbstregistrierenden Mikrophotometers zeigten die Schwärzungskurven genau die gleichen Maxima und Minima, wie das synthetisch aus Gurjunen, einem tricyclischen Sesquiterpen, durch katalytische Dehydrierung gebildete Azulene. Daß auch in den Braunkohlenteerölen tricyclische Sesquiterpene die Ursache der Blaufärbung sein müssen, bestätigte sich dadurch, daß die farblose Sesquiterpenfraktion des Neutralöles (126—133° bei 13 mm) bei der Dehydrierung über einem Nickel-Aluminiumoxydkatalysator die typische Blaufärbung des Azulens annahm.

Ruhemann und K. Levy¹ isolierten später auch das Azulen aus den neutralen Anteilen eines Braunkohlen-Generatorteeress in Form seines Pikrates.

7 kg der Neutralölfraction 160—180° (18 mm) ergaben 128 g Ferrocyanat, das, mit Natronlauge zerlegt, eine zwischen 155 und 165° (14 mm) siedende Fraktion (14 g) lieferte, in der das Azulen angereichert war. 10 g dieser Fraktion wurden mit 20 g konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade digeriert, wobei die Begleitstoffe des Azulens zerstört wurden, während dieses selbst in Lösung ging und durch Zusatz von Wasser unverändert wieder abgeschieden werden konnte. Das ausgeschiedene Azulen wurde mit Petroläther aufgenommen und ergab bei der Fraktionierung 0,9 g reines, tiefblaues Azulen, das in das blauschwarze, bei 117° schmelzende Pikrat übergeführt wurde.

Die Mengen des im Teeröle vorhandenen Azulens sowohl als auch der azulenbildenden Sesquiterpene sind somit sehr gering.

Der Nachweis von Terpenen im Erdöl ist bisher nicht gelungen.

c) Trennung von Naphthenen und Paraffinen.

Voraussetzung für die Trennung dieser beiden Kohlenwasserstoffgruppen ist die Entfernung der übrigen Körperklassen, insbesondere der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe, sowie der S- und O-haltigen Verbindungen der Teeröle. Dies ist ohne mehr oder minder großen Angriff der Naphthene nur schwer, bzw. vollständig überhaupt nicht zu erreichen.

Als Trennungsmittel wird in den meisten Fällen H_2SO_4 angewandt. Diese muß man jedoch bei neutralen Urteerölen, um eine allzu heftige Einwirkung auf die stark ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu vermeiden, in allmählich steigender Konzentration so lange unter Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur zusetzen, wie noch eine Einwirkung erkennbar ist. Wendet man hierbei als höchste Konzentration Monohydrat (100%ige Säure) an und Temperaturen nicht über 50°², so ist in Abwesenheit von Katalysatoren die Sulfonierung höherer Aromaten, wie z. B. der Naphthaline, kaum quantitativ durchzuführen; andererseits werden auch bekanntlich gewisse Schwefelverbindungen auf diese Weise nicht vollständig entfernt, die sich bei der Bestimmung der Naphthene mittels der Anilinpunktmethode (S. 210) störend bemerkbar machen können. Wird hingegen anhydridhaltige H_2SO_4 angewendet, so ist die Behandlung stets mit erheblichen Verlusten an Naphthenen verbunden. Es löst sich z. B. nach Markownikoff³ Methylcyclohexan schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell in 15%igem Anhydrid unter SO_2 -Entwicklung, während nach Menschutkin⁴ bei der Einwirkung

¹ Ruhemann u. K. Levy: Ber. 60, 2459 (1927).

² Methoden von Egloff, Riesenfeld und Bandte u. a.

³ Markownikoff: Liebigs Ann. 341, 131 (1905).

⁴ B. N. Menschutkin u. M. B. Wolff: Coll. Trav. chim. Tchécoslovaquie 2, 396 (1930); C. 1930, II, 1541.

von rauchender H_2SO_4 (25% SO_3) auf Cyclohexan bei 25° erhebliche Mengen von Benzolsulfosäuren gebildet werden.

Noch heftiger wirkt konz. HNO_3 auf die Naphthene ein, so z. B. rote rauchende HNO_3 ($d = 1,535$) auf Methylcyclohexan und Methylpentamethylen¹ unter starker Wärmeentwicklung und Oxydation zu aliphatischen Säuren, während das gleiche Volumen Salpeter-Schwefelsäure mit diesem Kohlenwasserstoff selbst beim Schütteln bei 80° nicht reagiert.

Ruhemann und Rosenthal² isolierten aus den zwischen 140 und 162° (14 mm) siedenden, zur Milderung der Reaktion in Eisessig gelösten Mittelfractionen eines Braunkohlengeneratoröleröles durch Behandlung mit überschüssiger, gut gekühlter rauchender HNO_3 die flüssigen Paraffine. Die zunächst ausgeschiedenen hellgelben Öle enthielten kleine Mengen von Nitroverbindungen, sie wurden daher mit Zinn und Salzsäure reduziert, und die mit Wasserdampf übergehenden Destillate, welche nach der Analyse Paraffine der Größenordnung $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ und $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ enthielten, wurden fraktioniert.

Die Naphthene können dagegen trotz mehrfacher, erfolgversprechender Versuche heute noch nicht einwandfrei abgetrennt werden. Für die Abschätzung des Gehaltes an Naphthenen in Gemischen mit Paraffinen ist die höhere Löslichkeit der ersteren in Anilin vielfach verwendet und, insbesondere zum Zwecke der technischen Analyse, die Bestimmung der oberen kritischen Lösungstemperatur, bzw. des sog. Anilinpunktes, von Tizard und Marshall³ empfohlen worden (Näheres s. S. 210).

z; Trennung von Naphthenen und Paraffinen durch Destillation im ternären Gemisch.

Diese, von Brame und Hunter⁴ speziell für die leichtsiedenden Anteile der Mineralöle (bei denen die Methoden der selektiven Lösung versagen) ausgearbeitete Methode, beruht auf dem Zusatz einer niedriger- oder höhersiedenden Flüssigkeit — z. B. Methyl- oder Amylalkohol — zum Destillatgut, wodurch bei der nachfolgenden Destillation infolge der Veränderung der Dampfdrucke und Siedepunkte der niedriger- bzw. höhersiedende Gemischanteil zuerst entfernt wird. Wird z. B. bei einem binären Gemisch — Hexan und Cyclohexan — eine Trennung der Komponenten erst durch vielfache, fraktionierte Destillation bewirkt, so kann durch Zugabe einer dritten, höhersiedenden Komponente, wie Anilin, der gleiche Effekt schon nach wenigen Fraktionierungen erreicht werden; Anilin wird hierbei nicht nur wegen seiner Überlegenheit anderen Lösungsmitteln gegenüber angewandt, sondern auch wegen seiner basischen Eigenschaften, die eine leichte Entfernung durch Mineralsäure aus den Destillaten ermöglichen.

Es ist nicht immer notwendig, daß die dritte Komponente einen stark abweichenden Siedepunkt gegenüber demjenigen des Gemisches besitzt. Das bekannte Verfahren zur Gewinnung von wasserfreiem aus wasserhaltigem Alkohol zeigt, daß durch einen Zusatz von Benzol die konstante Siedetemperatur des gewöhnlichen Sprits (78,15° bei 95,57% Alkohol und 4,43% Wasser) aufgehoben und die Fraktionierung ermöglicht wird.

¹ Markownikoff: Journ. russ. physikal.-chem. Ges. 35, 1033 (1903); C. 1904, I, 1345; Liebigs Ann. 341, 130 (1905).

² Ruhemann u. Rosenthal: Ztschr. angew. Chem. 36, 153 (1923).

³ Tizard u. Marshall: Journ. Soc. chem. Ind. 40, 20 T (1921).

⁴ Brame u. Hunter: Journ. I.P.T. 13, 794 (1927).

Erheblich schwieriger gestaltet sich die Trennung bei so komplizierten Gemischen, wie es die Mineralöle sind, doch gelang es auf diesem Wege, in einem russischen Crackbenzin die Naphthene von den Paraffinen zu trennen und einzelne Glieder zu isolieren.

Das nach der Entfernung der ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen 43 und 120° siedende Restbenzin wurde zunächst mittels einer Kolonne fraktioniert und sodann jede Fraktion mit dem doppelten Volumen Anilin destilliert. In den meisten Fällen genügte eine zweimalige Fraktionierung mit Anilin, um reine Paraffine und Naphthene zu erhalten. Nur dort, wo Cycloparaffine mit Paraffinen vom gleichen Siedepunkt vergesellschaftet waren, mußten die Naphthene durch Behandlung mit starker Salpetersäure entfernt werden; auf diese Weise wurden n-Heptan und Hexan isoliert.

Außer diesen gelang noch die Darstellung von Trimethyläthyl-methan und Di-isopropyl, während von den Naphthenen Methylcyclopentan, Dimethylcyclopentan, Cyclohexan und Methylcyclohexan isoliert werden konnten.

Die Reinheit der erhaltenen Kohlenwasserstoffe ist allerdings schwer zu beurteilen, da Analysen nicht angegeben werden und die Identität nur aus mehr oder weniger gut übereinstimmenden physikalischen Konstanten (Siedepunkt, Brechungsindex, spez. Gew.) abgeleitet wird; doch ist die Methode zweifellos ein wertvolles Hilfsmittel, das vielfach variiert werden kann und insbesondere in Verbindung mit chemischen Methoden auch in schwierigeren Fällen zum Erfolg führen dürfte.

β) Trennung der Naphthene von den Paraffinen mittels Bakterien.

Nach J. Tausz und M. Peter¹ zerstören gewisse Bakterienarten, wie *Bact. aliphaticum*, *Bact. aliphaticum liquefaciens* und das *Paraffinbacterium*, Paraffine restlos, während sie Naphthene und Benzolkohlenwasserstoffe nicht angreifen. Olefinen gegenüber verhalten sie sich verschiedenartig, indem z. B. *Bact. aliphaticum* zwar Caprylen und Hexadecylen, nicht aber Hexylen angreift.

Die Bakterien werden aus Gartenerde gewonnen und am besten in anorganischer Nährlösung gezüchtet, die als alleinige Kohlenstoffquelle Kohlenwasserstoffe enthält. Von ihnen kommen für praktische Untersuchungen nur die ersten 2 Bakterienarten in Frage, da das *Paraffinbacterium* die niederen Glieder der Paraffinreihe, wie n-Hexan und n-Octan nicht angreift.

Auch für dieses Verfahren ist es notwendig, die anderen Kohlenwasserstoffgruppen der Öle (wie auch O- und S-Verbindungen) vorher auf bekannte Weise zu entfernen.

Ein mit Glashahn versehener Rundkolben (5—6 l) wird zu $\frac{1}{3}$ mit der sterilen anorganischen Nährlösung gefüllt, sodann evakuiert und mit O₂ gefüllt. Mittels einer sterilisierten Capillarpipette wird (durch die Hahnbohrung) mit frischen Kulturen von *Bact. aliphaticum* geimpft, dann wird der Kolben im Wasserbad auf 35° erwärmt, und zuletzt werden 4 ccm des Naphthen-Paraffingemisches mittels einer sterilen Capillarpipette in den Kolben eingeführt. Es wird nun bei 28—30° auf der Maschine geschüttelt (wichtig, da sonst durch die Ölhaut der Zutritt des O₂ zu den Bakterien verhindert wird) und der Verlauf der Reaktion durch Messung des O₂-Verbrauches verfolgt; die Einwirkung ist als beendet anzusehen, wenn innerhalb mehrerer Tage die O₂-Aufnahme nur noch wenige ccm beträgt.

Die Menge der unangegriffenen Naphthene wird durch Abdestillieren derselben festgestellt, wozu bei leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen die Anbringung einer mit festem CO₂ und Alkohol gekühlten Schlangenhohrvorlage zweckmäßig ist.

Die Versuche mit reinen Kohlenwasserstoffen, welche auf Hexan, Octan, Diisooamyl und Cyclohexan, sowie Homologe derselben ausgedehnt wurden, zeigen zunächst, daß die Paraffine restlos aufgezehrt werden; doch sind

¹ J. Tausz u. M. Peter: Ztrbl. Bakter., Parasitenk. II. Abt. 49, 497 (1919); C. 1920, II, 264.

infolge der geringen anzuwendenden Mengen (2 ccm des Paraffins + 2 ccm des Naphthens) die Versuchsverluste an Cycloparaffinen, insbesondere bei den niederen Gliedern der Cyclohexanreihe, so bedeutend (z. B. wurden bei Cyclohexanmischungen 0,85–1,0 ccm anstatt 2 ccm wiedererhalten), daß der wahre Naphthengehalt nicht berechnet werden kann, auch dann nicht, wenn Blindversuche angestellt werden, da die Unsicherheit bei diesen kleinen Mengen zu groß ist.

Abgesehen von den Schwierigkeiten, welche für den nicht hierfür spezialisierten Chemiker das Arbeiten mit Bakterienkulturen bietet, müßten für die allgemeinere Einführung dieser im Prinzip sehr interessanten Methode solche Mengen der Kohlenwasserstoffe umgesetzt werden können, daß eine exakte Bestimmung der unverbrauchten Anteile möglich ist.

Immerhin gelang es Tausz, mit Hilfe dieser Methode in einem von Engler¹ aus Amylen durch Druckerhitzung erhaltenen Öl Naphthene nachzuweisen, ferner auch in einem durch Druckerhitzung aus Bakuer Zylinderöl erhaltenen Produkt.

V. Technische Prüfungsverfahren².

(Bearbeitet von F. Frank und G. Meyerheim.)

1. Untersuchung der Braunkohle.

Für die Verwendung der Braunkohle zur Verschwelung, Ent- oder Vergasung ist die Frage der Teerergiebigkeit usw. von Bedeutung.

Der Probeentnahme und Zubereitung ist bei der Ungleichmäßigkeit der Braunkohle, auch im gleichen Flöz, besondere Sorgfalt zuzuwenden.

a) Probenahme.

Bei der Generatorvergasung ist auf Struktur und Wassergehalt der Kohle, Eigenschaften, welche man bei der Verschwelung im Rollofen vernachlässigen konnte, zu achten, da man z. B. im Generator mulmige und sehr feuchte Kohle (50–60% Grubenfeuchtigkeit) nicht ohne weiteres verarbeiten kann. Die Proben müssen daher für die Prüfung auf Verwendbarkeit im Generator im unzerkleinerten Originalzustand vom Gewinnungsort eingesandt werden³. Bei neuen Bohrungen nimmt man einen Durchschnitt des Bohrkerns, soweit er durch Kohle führt. Die Kohle muß in gut verschlossener Büchse (zur Vermeidung der Abgabe von Grubenfeuchtigkeit) in einer Durchschnittsprobe von wenigstens 5 kg zur Prüfung auf Teergehalt und 25 kg, nicht zerkleinert, zur Klassierung und zur Herstellung größerer Mengen Teer eingesandt werden. Die eingesandte Probe wird auf einem Tisch oder einer Eisenplatte ausgeschüttet, grob zerkleinert und in Form eines Quadrats ausgebreitet, das man durch zwei Diagonalen in vier Teile zerlegt. Den Inhalt von zwei der einander gegenüberliegenden Dreiecke vereinigt man wieder, bildet von neuem ein Quadrat und verfährt in derselben Weise, bis man etwa 1 kg Kohle übrig behält. Diese zerkleinert man nun auf eine Korngröße von 2–3 mm, formt wieder ein Quadrat und teilt in der oben beschriebenen Weise, bis etwa 500 g übrig bleiben, die man in einer gut verschlossenen Büchse aufbewahrt.

¹ Engler: Ber. 42, 4610 (1909).

² S. auch E. Graefe: Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie, und Berl-Lunge: Chem.-Techn. Untersuchungsmeth., 8. Aufl., Bd. 4, S. 375f.

³ P. Schulz: Braunkohle 19, 297, 309, 322 (1920), gibt genaue Anweisungen über Probeentnahme.

b) Siebanalyse (Klassierung).

Die grubenfeuchte, in keiner Weise mechanisch behandelte Kohle wird in einer flachen Blechschale an der Luft getrocknet (vgl. weiter unten g). Das lufttrockene Material wird der Siebanalyse im Normalsiebsatz¹ unterworfen. Die Korngrößen werden in % der lufttrockenen Kohle angegeben.

c) Probeschwelung.

α) Schwelversuch in der Glasretorte (E. Graefe).

In der tarierten, 200 ccm fassenden Retorte (Abb. 176) aus schwer schmelzbarem Kaliglas, die durch eine Blech- oder Asbesthülle gegen Luftzug geschützt ist, werden 50—100 g des Durchschnittsmusters der grubenfeuchten Kohle mit allmählich vergrößerter Flamme des Brenners so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr in die mit Wasser gekühlte, gleichfalls tarierte Vorlage übergehen. Die Schweldauer soll normal 5—6 h betragen. Hierbei dürfen aus dem kleinen Gasentbindungsrohr der Vorlage keine Dämpfe oder Nebel, sondern nur farblose Gase entweichen, die bei Annäherung einer Zündflamme gleichmäßig mit kleiner Flamme brennen. Die den Koks enthaltende Retorte wird nach Beendigung des Versuches zurückgewogen, nachdem auch der in dem Retortenhals kondensierte Teer durch Aufschmelzen in die Vorlage gebracht ist. Die Vorlage mit Destillat, bestehend aus weißlich bis braun gefärbtem, trübem Wasser und Teer, wird gleichfalls gewogen. Durch Einstellen der Vorlage in heißes Wasser kommt der meist spezifisch leichtere Teer an die Oberfläche. Besonders erschwert wird die Trennung vom Schwelwasser dann, wenn der Teer ungefähr gleich schwer wie das Wasser ist. Man hilft sich dann so, daß man nach dem Wägen der Vorlage in das Wasser etwas Salz einträgt, um sein spez. Gew. zu erhöhen. Nach dem Abkühlen wird der erstarrte Teer durchstochen, das Wasser abgegossen, der Rest des anhaftenden Wassers mit Fließpapier entfernt und die Vorlage mit dem an der Luft getrockneten Teer gewogen. Es kommt aber auch vor, daß der Teer beim Erkalten nicht erstarrt und flüssig bleibt. Man setzt dann zu der flüssigen Teerschicht 1 g Paraffin, das sich im Teer auflöst. Beim Erkalten kann dann der Teerkuchen abgehoben und — unter Berücksichtigung des Gewichtes des zugesetzten Paraffins — gewogen werden. Oder man zieht nach vorsichtigem Abgießen des Wassers den Teer durch Ausschütteln der Vorlage mit Benzol aus und bestimmt im Auszug den Teergehalt, jedoch ist das Benzol vorsichtig zu verdampfen, damit nicht leichtsiedende Teerteile mit abdestilliert werden. Geringe im Teer verbliebene Mengen von Wasser entfernt man durch Beigabe von wenig absolutem Alkohol und Verdampfung des letzteren.

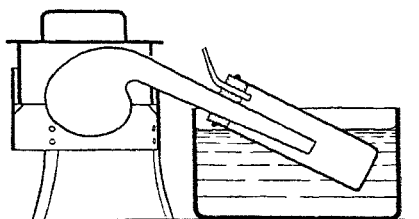


Abb. 176. Schwelapparatur nach Graefe.

β) Schwelung in der Aluminiumretorte.

Gegenüber der Glasretorte hat der Aluminiumschwelapparat von Fr. Fischer² den Vorzug fast unbegrenzter Haltbarkeit, sowie schneller Erzielung und genauer Regulierung der Schweltemperatur.

Er besteht aus einem ausgehöhlten Aluminiumklotz mit eingeschlifffenem Deckel. Der Klotz besitzt eine Höhlung zum Einsetzen eines Thermometers für hohe Temperaturen (bis 550°). Auf das metallene Ableitungsrohr ist die Vorlage

¹ Normalsiebsätze werden von dem Chem. Laboratorium für Tonindustrie, Berlin, Dreyestraße, sowie von Gustav Heyde, Dresden-N., geliefert.

² Fr. Fischer: Ztschr. angew. Chem. 33, 172 (1920); Brennstoff-Chem. 2, 106 (1921); Bezugsquelle des Apparates: Andreas Hofer, Mülheim/Ruhr.

aus Glas aufgesetzt. Infolge der hohen Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums gelingt die Schwelung in kürzerer Zeit als in der Glasretorte, während das Thermometer dazu dient, jeder Überhitzung und damit einhergehender Teerzersetzung vorzubeugen.

Der Aluminiumschwelapparat wird auch mit einem durch den Deckel geführten Rohr zum Durchleiten von Wasserdampf geliefert¹. Er kann in dieser Form sowohl zur Schwelung mit überhitztem Dampf, wie zur Schwelung mit Spülgas dienen.

γ) Schwelung im elektrischen Ofen.

Will man den Schwelteer eingehend untersuchen, so muß man eine größere Menge Kohle schwelen, um etwa 1 kg Teer oder mehr zu erhalten.

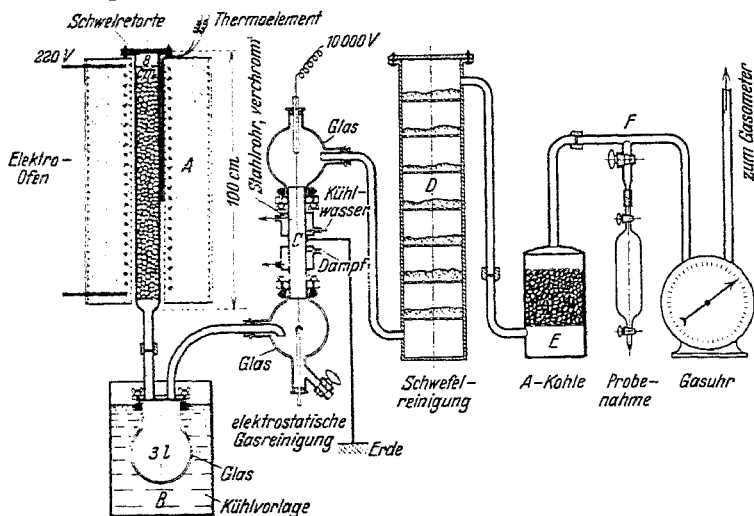


Abb. 177. Schwelapparat für 5 kg Kohle nach F. Frank und A. Fischer.

Zweckmäßig bedient man sich der von F. Frank und A. Fischer² ausgebildeten elektrischen Schwelapparat (Abb. 177), die außer der gewöhnlichen Schwelung auch die Spülgasschwelung und die Hochtemperatureschwelung ermöglicht. Sie kann auch für letzteren Zweck mit einer Entgasung unter partieller Wassergasbildung und Teervercrackung verbunden werden und liefert so mit dem Großbetrieb der kontinuierlichen Entgasung in Vertikalretorten in bezug auf Gas-Ausbeuten und -Zusammensetzung, wie auch auf die Teer- und Koksqualität gut vergleichbare Werte.

In einem zylindrischen Rohr aus Sieromal 12 (Chrom-Silicium-Aluminium-Stahl der Vereinigten Stahlwerke, Düsseldorf) von 100 cm Länge und 80 mm l. W. werden 5 kg Kohle (bzw. in einem gleichlangen Rohr von 200 mm l. W. 20 kg Kohle) mittels eines elektrischen Widerstandsofens A (Bauart Issem, Berlin-Buchholz) langsam auf Schweltemperatur (400—500°) gebracht und bis zum Aufhören der Teerentwicklung auf dieser Temperatur gehalten. Die abziehenden Gase werden zunächst im Wasserkühler B gekühlt, wo die Hauptmenge des Teeres ausgeschieden

¹ Fr. Fischer u. W. Glud: *Gesamm. Abhandl. Kenntn. Kohle* 1, 121 (1915/16); Fr. Fischer u. H. Schrader: *Brennstoff-Chem.* 1, 87 (1920); Schrader: *ebenda* 2, 182 (1921).

² F. Frank u. A. Fischer im *Jahrbuch von den Kohlen und den Mineralölen*, Bd. 2, S. 57. 1929.

wird. Die letzten Teerdämpfe durchstreichen einen elektrostatischen Gasreiniger C^* , der im unteren Teil durch einen Dampfmantel erwärmt, im oberen Teil mit strömendem Wasser gekühlt wird, und werden durch diese Maßnahme restlos dem Gas entzogen. Das entteerte Gas wird in einem mit Eisenoxyd gefüllten Trockenreiniger D von H_2S und in dem mit aktiver Kohle gefüllten Turm E von Resten noch nicht kondensierter Leichtöldämpfe befreit und gelangt nach Passieren von Meßinstrumenten in einen Gasometer bzw. zur Entnahmestelle F der Gasproben. Die Teerausbeute setzt sich zusammen aus den in der Vorlage B und in dem elektrostatischen Gasreiniger C abgeschiedenen Teermengen sowie aus den im Turm E absorbierten Leichtöldämpfen, die nach Beendigung des Versuchs aus der aktiven Kohle mit überhitztem Wasserdampf (180°) ausgeblasen und mit dem übrigen Teer vereinigt werden.

Will man im Wasserdampfstrom schwelen oder den Vertikalofenprozeß unter Zersetzung von Teer reproduzieren, so muß man den zugesetzten Wasserdampf genau dosieren, wofür sich eine Membranpumpe nach F. Frank und A. Fischer¹ als zuverlässig bewährt hat.

d) Heizwert der Kohle.

Für viele Verwendungszwecke ist die Kenntnis des Heizwertes von Wichtigkeit; die Bestimmung ist nach dem üblichen Verfahren in der Calorimeterbombe (s. S. 80f.) mit dem lufttrockenen Material durchzuführen und auf den Feuchtigkeitsgehalt der angelieferten Kohle umzurechnen.

e) Stickstoffgehalt.

Ist mit der Vergasungsanlage die Gewinnung von Ammoniak verbunden, so ist der Stickstoffgehalt der Kohle zu bestimmen, allerdings nicht nach Kjeldahl²; verwendbar ist die Kjeldahl-Methode in der Abänderung von Börnstein und Petrick³. Genaue Resultate erhält man bei der Verbrennung nach Dumas, wobei aber darauf zu achten ist, daß der zur Unterstützung der Verbrennung verwendete Sauerstoff völlig stickstofffrei ist⁴.

f) Aschengehalt.

Der Aschengehalt wird durch vorsichtiges Veraschen von 5 g Kohle im Porzellan- oder Quarztiegel bestimmt.

g) Wassergehalt.

Man wägt 0,5–1 kg Rohkohle ab und läßt sie im gewogenen flachen Blechkasten an der Luft unter gelegentlichem Umwenden und täglich einmaliger Wägung bis zur annähernden Konstanz trocknen. Ein aliquoter Teil dieser luftgetrockneten Kohle wird durch erneutes Trocknen bei 100 – 105° auf absolute Trockene gebracht. Wegen der hierbei bereits beginnenden CO_2 -Abspaltung und gleichzeitigen geringen Oxydation der Kohle durch Luftsauerstoff⁵ empfiehlt sich die Entfernung des Wassers aus der luftgetrockneten Kohle durch Destillation mit Xylol (nach S. 117), falls man nicht die Probe im CO_2 - oder N_2 -Strom bei 105° trocknet.

Außer den genannten, für das Laboratorium in den meisten Fällen ausreichenden Methoden wurden für den Betrieb, insbesondere in den Brikettfabriken, wo eine

* A. Fischer: Chemische Fabrik **2**, 101 (1929).

¹ Hersteller: J. Peters, Berlin NW 21.

² Terres: Journ. Gasbel. **62**, 173, 200 (1919).

³ E. Börnstein u. A. J. Petrick: Brennstoff-Chem. **13**, 41 (1932).

⁴ S. auch W. Fritsche: ebenda **2**, 34, 367 (1921); F. Foerster u. R. Hünerebin: ebenda **4**, 337 (1923).

⁵ Broche: Braunkohle **26**, 5 (1927).

kontinuierliche Überwachung zur Innehaltung eines bestimmten Wassergehaltes der Briketts erforderlich ist, einige andere Methoden entwickelt, welche die Genauigkeit der Xylolmethode mit einer viel kürzeren Bestimmungsdauer verbinden sollen (etwa 4—5 min, gegenüber 20—25 min bei der Xylolmethode). Auf diese Schnellmethoden, die als Spezialmethoden für die Kohlen-, insbesondere Brikettuntersuchung den Rahmen dieses Buches überschreiten, kann hier nicht näher eingegangen werden¹.

2. Untersuchung des Schwelgases.

a) Heizwert.

Die Heizwertbestimmung geschieht in einwandfreier Weise mit dem Junkers-Calorimeter. Da dieses für seine Aufstellung und den Betrieb gewisse Voraussetzungen stellt, die auf den Schwelereien und im Laboratorium nicht immer erfüllt werden können, so benutzt man jetzt mit Vorteil solche Heizwertmesser, welche die Bestimmung mit einer kleinen Gasprobe gestatten. Ein solcher ist das Unioncalorimeter der Union Apparatebaugesellschaft m. b. H. Karlsruhe, dessen Anwendung auf der Messung der Explosionswärme des Gases beruht. Auch aus der prozentualen Zusammensetzung der Gase kann der Heizwert errechnet werden. Er schwankt je nach dem Luftgehalt zwischen 1200 und 3800 kcal/cbm.

b) Analyse.

Die Schwelgasanalyse, die allein über die Zusammensetzung des Gases unterrichtet und auch Rückschlüsse auf den Schwelvorgang selbst zuläßt, wird nach den üblichen Methoden durchgeführt. Der Gehalt an CO_2 , ungesättigten Kohlenwasserstoffen (C_nH_m), O_2 und CO wird nach den gewöhnlichen Absorptionsverfahren bestimmt; bei der Bestimmung des H_2 und der Paraffinkohlenwasserstoffe muß besonders auf das Vorkommen von höheren Methanhomologen und die deshalb notwendige Modifikation der Verbrennungsanalyse Rücksicht genommen werden.

Man arbeitet zweckmäßig nach Burkhardt, Fischer und Frank² unter Benutzung von Palladiumsol nach Paal und Hartmann³ zur H_2 -Absorption. Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe läßt sich zuverlässig aus der durch Explosion und CO_2 -Absorption ermittelten Elementaranalyse berechnen.

Der Schwefelwasserstoff wird am besten mit Jodlösung nach der Buntischen Methode bestimmt. Die Zusammensetzung des Schwelgases hängt von der Schweltemperatur ab: mit steigender Temperatur nehmen die Gehalte an CO_2 , C_nH_m , C_2H_6 im allgemeinen ab, die an CO , CH_4 , H_2 zu.

3. Untersuchung des Schwelwassers.

Das Schwelwasser sowie die Abwässer der Schwelereien, lästige Nebenprodukte der Schwelung, enthalten neben wenig NH_3 und neutralen Stoffen, wie Aceton, Schwefelverbindungen u. a. m., vornehmlich Phenole und niedere Fettsäuren⁴. Obwohl das Schwelwasser der Braunkohle noch nicht eingehend untersucht ist, so ist doch festgestellt, daß es, im Gegensatz zu den Abwässern der Kokereien, nur geringe Mengen Carbolsäure enthält. Die Hauptmenge der Phenole dürfte neben Dioxybenzolen, wie Brenz-

¹ Eine eingehende Beschreibung mehrerer solcher Methoden, welche auf ein Preisausschreiben der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Techn. Hochschule Berlin in Gemeinschaft mit dem Braunkohlenindustrieverein, Halle a. S., eingereicht wurden, s. bei H. Hirz: Braunkohle 28, 101 (1929). Über eine kryohydratische Methode vgl. M. Dolch: Brennstoff-Chem. 11, 429 (1930).

² O. Burkhardt, A. Fischer u. Fr. Frank: Gas- u. Wasserfach 72, 504 (1929).

³ Paal u. Hartmann: Ber. 43, 243 (1910).

⁴ Th. Rosenthal: Braunkohle 3, 567 (1904).

catechin, aus Kresolen bestehen. Im Schwelwasser einer modernen Schwelanlage (Grube „Leopold“) fanden Rosin und Just¹ 6,3 g Phenole im Liter, während die gesamten, laugenlöslichen Produkte 12,9 g im Liter betrugten.

Für die quantitative Bestimmung der Gesamt-Phenole im Schwelwasser kommt in erster Linie die von Ullrich und Kather² für die Abwässer der Kokereien ausgearbeitete und bewährte Methode in Frage, die auf der Extraktion der Phenole mittels einer Benzol-Chinolin-Mischung und Bromierung der Phenole mit einer Bromid-Bromat-Lösung beruht, und zwar in der für Braunkohlenschwelwässer von Rosin und Just³ ausgearbeiteten Modifikation.

Ferner sei noch das Verfahren der Stufentitration (Ermittlung der Wasserstoffionenkonzentration) erwähnt, wobei das Schwelwasser, nach Entfernung störender Salze und Zugabe entsprechend gewählter Indicatoren, mit Hilfe von Vergleichspuffergemischen von $p_H = 11,04$ auf $p_H = 8,4$ titriert wird⁴.

4. Technische Prüfung des Teeres.

a) Das spezifische Gewicht

wird wegen der butterartig festen Konsistenz des Teeres nach S. 3f. mit Pyknometer oder Aräometer bei 40 oder 50° C bestimmt. Die wertvollen Teile des Teeres, Kohlenwasserstofföle und Paraffine, erniedrigen, die minderwertigen Kreosotstoffe und basischen Anteile erhöhen das spez. Gew. Vereinzelt kommen Teere vor, die noch $d_{40} = 0,830$ haben, im allgemeinen sind sie aber schwerer. Normale Teere aus Braunkohlengeneratoren, Steinkohlen-, Holz- und Torfteere wiegen bis über 1,000 und sind dementsprechend auch geringer zu bewerten.

b) Der Erstarrungspunkt

liegt um so höher, je höher der Paraffingehalt des Teeres ist (Bestimmung mittels sog. galizischer Methode s. S. 298). Er wird aber auch durch den asphaltartigen, in Normalbenzin unlöslichen Anteil des Teeres sehr wesentlich beeinflusst (Asphaltbestimmung s. S. 166).

c) Bestimmung der mechanischen Verunreinigungen im Teer.

Schmutz und Kohlenstaub erschweren ebenso wie Wassergehalt die Destillation des Teeres. Der Gehalt an Schmutz wird bestimmt durch Auflösen von 2—20 g Teer in 25—100 ccm Benzol und Filtration der warmen Lösung durch ein gewogenes Filter. Es wird mit Benzol nachgewaschen, bis die anhaftenden Teerreste vom Filter gelöst sind, einmal mit etwas absolutem Alkohol zur Entfernung von Wasser und zuletzt noch einmal mit Benzol gewaschen. Die Gewichtszunahme des getrockneten Filters gibt die Menge der Verunreinigungen des Teeres an. Genauer und einfacher ist die Sammlung des Unlöslichen auf einer mit Glaspulver beschickten Nutsche aus gefrittem Glas, vgl. auch S. 167.

d) Die Destillationsprobe

ist neben der Bestimmung des Gehalts an Wasser und freiem Kohlenstoff die wichtigste Bewertungsprobe des Teeres.

¹ Rosin u. Just: Ztschr. angew. Chem. 42, 965 (1929).

² Ullrich u. Kather: ebenda 39, 229 (1926). ³ Rosin u. Just: l. c.

⁴ Dehe: Chem.-Ztg. 52, 983 (1928); Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1922.

Man destilliert etwa 200 g Teer aus einer Glasretorte oder besser Metallblase, fängt zunächst das Destillat bis zu demjenigen Punkt, bei welchem ein Tropfen auf Eis erstarrt (zwischen 250 und 300°) als „leichtes Rohöl“, das weitere Destillat bis zu dem Punkt, bei dem gelblichrote harzige Massen (Picene) übergehen, als „Paraffinmasse“ auf. Die „roten Harze“ werden getrennt aufgefangen. Der Destillationsrückstand, welcher gewogen wird, stellt den Koks dar (1,5—5%); die Gewichts-differenz der zur Destillation verwendeten Teermenge und der daraus gewonnenen gewogenen Produkte ergibt die Menge der Gase und Verluste. Bei genauer Prüfung bestimmt man die Destillate nach Temperaturintervallen (bis 150°, bis 250° usw.) unter gleichzeitiger Beobachtung ihres Verhaltens auf Eis. Jetzt führt man die Destillation im Claisen-Kolben unter Luftverdünnung aus.

Die Zusammensetzung der Teere schwankt in sehr weiten Grenzen, die nicht nur von der Natur der verwendeten Kohle, sondern auch von der Ofenbauart und der Art der Betriebsführung weitgehend abhängen. Nachstehend wird eine Reihe von Untersuchungen, die an Rolle-Ofen-Teeren durchgeführt sind, angegeben¹.

Tabelle 118. Analysen von Braunkohlenschwelteeren.

Schwelteer	Oberröblinger Revier		Zeit-Weißensefelder Revier		Nachtst.-stedt-Revier
	1	2	3	4	5
Wasser	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren	Spuren
d_{35}	0,887	0,876	0,879	0,903	0,891
Siedebeginn	117	126	116	117	127
Leichtes Rohöl%	34,8	31,9	34,2	36,7	36,1
Paraffinmasse%	60,2	64,1	61,3	58,3	59,5
Kreosot in Leichtrohöl%	12,0	12,0	11,0	14,5	14,9
„ in d. Paraffinmasse %	5,2	5,0	5,5	5,2	5,0
„ im Gesamtdestillat %	7,7	7,3	7,4	8,7	8,5
Koks%	2,5	2,0	2,0	2,5	2,0
Gas und Verlust%	2,5	2,0	2,5	2,5	2,4
Paraffingehalt%	16,23	18,95	16,62	14,86	16,78
Schmelzpunkt des Paraffins °	46,0	46,0	47,5	48,5	47,5
Asphaltartige Stoffe (in Normalbenzin unlöslich) %	0,24	0,44	0,20	0,18	0,19
Mechanische Verunreinigungen%	0,06	0,07	0,01	0,05	0,04
Naphthalin%	0,02	0,07	0,01	0,02	0,01

e) Paraffinbestimmung.

Die Paraffinbestimmung kann wie bei Erdöl gemäß S. 171 vorgenommen werden, sie wird aber bei Braunkohlenteer und seinen Destillaten in der Regel durch Behandlung mit Aceton ausgeführt. Man verwendet von Paraffinmasse 2—3,5 g, von Teer etwa 5 g, von Paraffinschuppen etwa 1 g, erwärmt mit 30 ccm Aceton im Erlenmeyerkölbchen, bis sich die öligen Anteile gelöst haben, kühlt sodann ab und stellt das Kölbchen in Eis. Nach 3 h wird das ausgeschiedene Paraffin auf einem Fleischer-Trichter abgesaugt, mit Aceton von 0° gewaschen, vom Filter abgenommen, in einem Schälchen bei 105° vom restlichen Aceton befreit und gewogen. Die Ausfällung bei 0° ergibt die im Betrieb gewinnbare Paraffinausbeute. Wenn man die Acetonlösung bis auf —21° abkühlt, so erhält man die gesamten Paraffine.

Für serienmäßige Bestimmungen schlagen v. Walther und Elsmann² eine Ausföhrungsart der Acetonmethode vor, die auf kontinuierlicher

¹ Thau: Die Schwelung von Braun- und Steinkohle, 1927. S. 537.

² v. Walther u. Elsmann: Braunkohlenarch. 1928, Heft 22, 71.

Auslaugung der betr. Probe mit kaltem (-15 bis -20°) Aceton in einem besonderen Apparat beruht und den Vorteil hat, den Analytiker nicht fortlaufend in Anspruch zu nehmen.

5. Prüfung der Teerdestillate.

Die durch Destillation des Teeres, Rektifikation und Abpressen der Paraffinmassen erhaltenen Öle (Benzin, Solaröl, Paraffinöl, Gasöl, Putzöl usw.) werden etwa in gleicher Weise wie die entsprechenden Produkte aus Rohpetroleum (s. S. 177 f.) geprüft.

Für Gasöl aus Braunkohlenteer kommen noch folgende Punkte in Betracht:

a) Spezifisches Gewicht. Die Braunkohlenteeröle haben infolge ihres hohen Gehalts an schweren Kohlenwasserstoffen, Phenolen und geschwefelten Verbindungen durchschnittlich höheres spez. Gew. als die entsprechenden Öle aus Erdöl (s. Tabelle 119).

Tabelle 119. Eigenschaften von Braunkohlenteerölen¹.

Art des Öles	d_{15} g/l	Siedebeginn ° C	Vol.-%-Destillat				E_{10}	Flamm- punkt (P.M.) ° C	n_D^{15}	Jodzahl (H ₂ u. I)	Schwefel- gehalt %
			bis 150°	bis 200°	bis 250°	bis 300°					
Braunkohlenkraftstoff ²	795	85	85	100	—	—	—	—10	1,4555	85	0,5
Solaröl	820—835	136	4	84	100	—	1,00	35	1,469	77	0,83
Putzöl.	845—870	189	—	4	95	100	1,1	66	1,485	—	0,78
Gelböl.		204	—	—	68	96	1,21	82	1,490	—	0,76
Gasöl	875—900	201	—	—	30	78	1,4	86	1,505	63	1,36
Schweres Paraffinöl	900—930	228	—	—	2	16	3,45	103	1,513	52	0,99

b) Kreosotgehalt soll bei guten Gasölen nur minimal sein.

Der Kreosotgehalt wird bei kreosotarmen Destillaten durch Bestimmung der Kreosotnatronschicht ermittelt, welche beim Ausschütteln mit starker, etwa 30%iger Natronlauge entsteht, bei kreosotreichen Ölen nach der sog. Differenzmethode mittels verdünnter 5—14%iger Lauge. Zu genauen Bestimmungen dient die gravimetrische Methode.

α) Ausschüttelung mit konzentrierter Lauge.

Man füllt in einen in 0,1 cem geteilten Schüttelzylinder von 20 cem 10 cem Natronlauge (32,5%ig) und 10 cem des zu prüfenden Öles, schüttelt gut um und läßt in der Wärme absitzen. Es bilden sich drei Schichten, von welchen die untere aus überschüssiger Natronlauge, die mittlere, dunkler gefärbte aus Kreosotnatron, die obere aus kreosotfreiem Öl besteht. Nimmt man nun an, daß die Kreosotnatronschicht zur Hälfte aus Kreosot besteht, so gibt je 0,1 cem der Kreosotnatronschicht $\frac{1}{2}$ % Kreosot im Öl an. Die Methode ist nicht sehr genau³, da die Annahme, daß die Kreosotnatronschicht zur Hälfte aus Kreosot besteht, nicht ganz zutrifft.

¹ Graefe: Laboratoriumsbuch, S. 101f.; Petroleum 1, 14, 81, 632, 636 (1905/06).

² Privatmitt. von Dir. Dr. Metzger, A. Riebeck'sche Montanwerke A.-G., Halle a. S.

³ E. Graefe: Braunkohle 6, 17 (1907).

β) Differenzmethode.

In einem in 0,5 cm geteilten Schüttelmeßzylinder von 100 cm werden 50 cm 13,5%ige Natronlauge und 25 cm Benzol mit 25 cm der zu untersuchenden Probe kräftig durchgeschüttelt. Nach evtl. in der Wärme erfolgtem Absitzen wird bei Zimmertemperatur die Vergrößerung der Laugschicht abgelesen; sie ergibt, mit 4 multipliziert, den Prozentgehalt an sauren Ölen.

Bei der Untersuchung von Paraffinmassen führt man entweder die ganze Bestimmung in der Wärme durch oder scheidet zweckmäßiger (nach F. Frank) das Paraffin zunächst durch Behandlung mit Aceton (s. S. 536) ab und prüft dann in der oben angegebenen Weise das paraffinfreie Öl unter Umrechnung auf Ausgangsmaterial.

Will man die geringen Mengen Benzol berücksichtigen, welche bei der Differenzmethode sich in der Kreosot-Natronlauge lösen, so kann man nach Lazar¹ die Lauge nach der Volumablesung destillieren.

γ) Gravimetrische Methode.

Nachdem man, wie vorstehend beschrieben, den ungefähren Kreosotgehalt ermittelt hat, extrahiert man im Scheidetrichter genau 25 g Öl dreimal mit der berechneten Menge 5%iger Natronlauge, zieht die vereinigten Laugen mit wenig Äther zweimal aus (zur Entfernung von gelöstem Neutralöl), zersetzt die ölfreie Kreosotlauge mit verdünnter H_2SO_4 unter Ätherzusatz, zieht mehrfach mit Äther aus, trocknet die vereinigten Ätherauszüge mit gepulvertem Na_2SO_4 und destilliert die filtrierte ätherische Lösung ab, indem man sie aus einem Tropftrichter in ein gewogenes 50-cm-Destillierkölbchen fließen läßt. Wenn auf dem Wasserbad nichts mehr übergeht, ersetzt man den Tropftrichter durch ein Thermometer, das bis in die Kreosotflüssigkeit eintaucht, schiebt über das Ansatzrohr des Kölbchens ein Reagensglas, das mit Draht am Kolbenhals befestigt ist, erhitzt vorsichtig über kleiner Flamme, bis die Temperatur des Kreosots auf 150° gestiegen ist, bringt dann die Thermometerkugel in die Höhe des Abzugsrohrs und erhitzt vorsichtig so, daß die aufsteigenden Kreosotdämpfe eben bis an die Thermometerkugel steigen und die letzten Ätherreste forttreiben. Dann läßt man abkühlen und wägt.

Alle Braunkohlenteerdestillate geben, auch wenn sie in üblicher Weise mit Laugen oder Alkohol gereinigt sind, im Gegensatz zu Erdöldestillaten und -residuen, die es nur vereinzelt tun, die Diazoreaktion auf Phenole (s. S. 329).

c) Schwefelgehalt: Bestimmung bei leicht auf der Lampe brennbaren Destillaten nach Engler-Heusler (s. S. 105), sonst nach Rothe (S. 103), Hempel-Graefe² (s. S. 104), Sielisch-Sandke (S. 100), Grote-Krekeler (S. 102) oder Frank³ u. a.

d) Die Destillationsprobe kommt in erster Linie für das Leichtöl (Gasbenzin) in Frage. Für die Bewertung sind der Siedebeginn, die Menge der bis 100° übergehenden Anteile und der Endpunkt des Siedens, der möglichst nicht über 180° liegen soll, maßgebend.

Über die sonstigen Wertprüfungen der Gasbenzine vgl. unter Treibstoff Benzin, S. 180f.

Die als Dieselöle verwendeten Gasöle sollen frei von mechanischen Verunreinigungen sein und nicht mehr als 0,05 % Asche und 4 % Kreosot haben. Mindestens 70 % sollen bis 300° sieden. Der Verkokungsrückstand nach Muck soll nicht über 2 % betragen.

Für die Ölgaserzeugung wird ein Gasöl als um so höherwertig angesehen, je enger die Siedegrenzen sind. Am zweckmäßigsten werden die Siedegrenzen ermittelt, innerhalb welcher 80 % des Öls übergehen⁴. Die Annahme, daß

¹ Lazar: Chem.-Ztg. 45, 197 (1921).

² Hempel: Ztschr. angew. Chem. 26, 616 (1904).

³ F. Frank: Privatmitt., deren Veröffentlichung bevorsteht.

⁴ Deutsche Verbandsbeschlüsse 1909.

schwere Kohlenwasserstofföle oder Kreosote für den Vergasungswert nachteilig sind, ist irrtümlich. Man verwendet heute sogar rohe Teere direkt zur Ölgasherstellung. Gasölanforderungen, soweit sie heute bestehen, sind: frei von Bodensatz und H_2O ; $d_{15} < 0,9$; Flammpunkt (P.-M.) $> 80^\circ$; Kreosot $< 2\%$.

e) Die Viscosität wird hauptsächlich bei den aus Braunkohlenteer hergestellten Maschinenölen, nach Bedarf auch bei anderen Ölen (auch bei Heizölen und Gasölen wird zuweilen eine Minimal- oder Maximalviscosität vorgeschrieben), nach S. 16 f. bestimmt.

f) Der Flammpunkt wird zur Kennzeichnung der Feuersicherheit bzw. Verdampfbarkeit bestimmt (s. S. 55 f.).

g) Bestimmung des Vergasungswertes sowie der übrigen Punkte, welche ein summarisches Urteil über die Brauchbarkeit der Gasöle liefern, s. S. 245 f.

h) Jodzahl. Der hohe Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bedingt die hohen Jodzahlen der Braunkohlenteeröle (52–77 nach Hübl, 60–85 nach Wijs), während Straight-run Benzin und Petroleum Jodzahlen 0–2,2 und nur Crackbenzin oder -petroleum höhere Jodzahlen (bis 130) haben.

6. Prüfung des Paraffins.

a) Paraffingehalt, Erstarrungs- und Schmelzpunkt werden nach S. 171, 300, 536 und 295 f. bestimmt. Die genauesten Resultate gibt die Methode von Shukoff (s. S. 296).

b) Unterscheidung von Braunkohlenteer- und Erdölparaffin. Wegen der zum Teil verschiedenen Bewertung der aus Braunkohlen- und Schiefereteer gewonnenen Paraffine und aus zolltechnischen Gründen ist diese Unterscheidung gelegentlich erforderlich.

Nach Graefe haben Schwelparaffine Jodzahlen von 3,3–5,75, Petrolparaffine solche von 0,3–2,92.

Marcusson und Meyerheim¹ benutzen die Jodzahl der aus den Paraffinen abgeschiedenen, in diesen stets enthaltenen kleinen Ölmengen (s. S. 302) zur Unterscheidung der Paraffine.

Die Jodzahl der aus Erdölparaffinen abgeschiedenen öligen Anteile beträgt 3–12, der entsprechenden Öle aus Braunkohlen- und Schiefereteerparaffin 18–31, und zwar treten diese Unterschiede bei gereinigten und rohen Paraffinen in gleicher Weise auf. Die Versuchsausführung ist folgende:

100 g in 300 ccm Äthyläther unter Erwärmen gelöstes Paraffin werden mit dem gleichen Volumen 96%igen Alkohols versetzt; bei stark ölhaltigen Rohparaffinen genügen 50 g Material und die Hälfte der Solventien. Das beim Abkühlen ausfallende Paraffin wird auf einem Büchnertrichter abgesaugt, aus dem Filtrat das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand in 50 ccm Äther gelöst und mit 50 ccm 96%igen Alkohols erneut, und zwar bei -20° , gefällt, um das feste Paraffin möglichst scharf abzutrennen (S. 172). Die filtrierte Alkohol-Ätherlösung ergibt nach Abtreiben des Lösungsmittels die öligen, in einigen Fällen noch durch schwarze harzartige Teilchen verunreinigten Anteile, welche mit leichtsiedendem Benzin gefällt und abfiltriert werden. Von dem rein öligen oder weichparaffinartigen Rückstand wird die Jodzahl nach Hanuš bestimmt (S. 771).

¹ Marcusson u. Meyerheim: Ztschr. angew. Chem. 23, 1057 (1910).

c) Farbe, Geruchlosigkeit, Transparenz, Ölgehalt und Lichtbeständigkeit. Für diese zum Teil nicht objektiv festzustellenden Eigenschaften lassen sich nicht immer feste Normen angeben (s. S. 294 f.). Man verlangt, daß das Paraffin geruchlos ist, was bei Erdölparaffinen, neuerdings meist auch bei den Braunkohlenteer-Paraffinen der Fall ist. Das Paraffin darf keine oder doch nur geringe Mengen Schweröle enthalten. Es soll möglichst weiß, transparent und lichtbeständig sein, d. h. es darf, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, nicht vergilben (s. S. 299).

7. Paraffinkerzen und Kompositionskerzen.

a) Definition und Technologisches.

Den Paraffinkerzen werden oft bis zu 2% Stearin zugesetzt, damit die gegossenen Kerzen leichter aus den Formen herausgebracht werden.

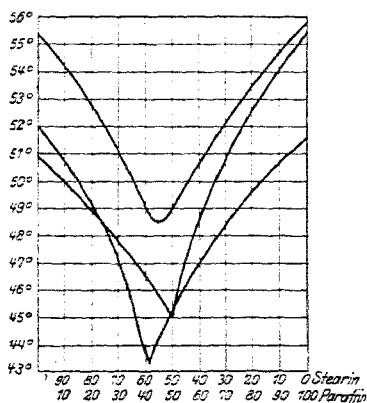


Abb. 178. Schmelzpunktdiagramm von Stearin-Paraffinmischungen.

Paraffine mischen sich untereinander und geben dabei, da sie im allgemeinen isomorph sind, ein Gemisch, dessen Schmelzpunkt sich aus den Schmelzpunkten f und f' und Mengen a und b der Komponenten zu $(f \cdot a + f' \cdot b)/(a + b)$ berechnet. Setzt man dagegen dem Paraffin Stoffe zu, die nicht mit dem Paraffin isomorph sind, so wird der Schmelzpunkt heruntergedrückt, ohne daß dabei eine Verminderung der Stabilität des Gemisches eintritt. Ein solches Zusatzmittel ist das im Handel als Stearin bezeichnete Gemenge von Stearin- und Palmitinsäure. Stearin ist in den sog. Kompositionskerzen in der Regel zu etwa 30% enthalten; es hat den Zweck, das Paraffin zu härten, und man kann für

solche Kerzen auch Paraffin verwenden, das etwa einen Schmelzpunkt von 50° zeigt gegenüber dem für Paraffinkerzen sonst angewandten vom Schmelzpunkt etwa 53°. Der Stearinzusatz beseitigt auch die Transparenz der Paraffinkerze. Für die Lichtstärke bedeutet der Zusatz von Stearin zum Paraffin in Kompositionskerzen keinen Vorteil, da das sauerstoffhaltige Stearin geringere Leuchtkraft besitzt als das nur aus Kohlenwasserstoffen bestehende Paraffin.

Bei der photometrischen Prüfung der Kerzen, die ähnlich der beim Leuchtöl angegebenen ausgeführt wird, ist festzustellen, ob sie rußen, ablaufen und beim Auslöschen riechen.

Die Schmelzpunktskurven von Gemischen verschiedener Paraffin- und Stearinsorten gehen aus Abb. 178 hervor.

Der Stearingehalt in Spitze und Fuß der Kompositionskerzen differiert oft um 2–3%; diese Differenz rührt von der in verschiedenen Schichthöhen ungleichartigen Temperatur des Kühlwassers her, durch welches die gegossenen Kerzen zum Erstarren gebracht werden¹.

¹ Graefe: Braunkohle 3, 109 (1904).

b) Prüfung auf Gehalt an Stearinsäure.

Ob eine Kerze eine reine Paraffin- oder eine Kompositionskerze ist, kann man häufig schon durch den bloßen Augenschein ermitteln, da Paraffinkerzen ein mehr durchscheinendes, Kompositionskerzen ein mehr milchiges, undurchsichtiges Aussehen zeigen. Zur Analyse wird die ganze Kerze aufgeschmolzen und der Docht entfernt; von der gut durchgerührten Schmelze werden die einzelnen Proben entnommen.

Stearinsäuregehalt. 10 g Material werden unter Zusatz von 50 ccm 50%igen Alkohols aufgeschmolzen und nach Zusatz von Phenolphthalein mit 0,1-n Kalilauge titriert. Von der erkalteten titrierten Lösung hebt man den Paraffinkuchen ab, wäscht mit Wasser, schmilzt nochmals mit heißem Wasser auf, läßt abermals erstarren, trocknet und wägt. Die mit den Waschwässern vereinigte Seifenlösung wird nach Verdünnen mit Wasser auf 200 ccm mit Salzsäure schwach angesäuert; die ausgeschiedenen Stearinsäureflocken werden abfiltriert, mit Wasser mineral-säurefrei gewaschen, mit Wasser aufgeschmolzen und der erstarrte Kuchen getrocknet und gewogen. Der titrimetrische und gravimetrische Befund differieren nur ganz unerheblich voneinander.

Von dem abgeschiedenen Paraffin und Stearin bestimmt man den Schmelzpunkt im Capillarrohr.

Den Gehalt des Stearins an Ölsäure bzw. Isoölsäure (Jodzahl 90) ergibt die Bestimmung der Jodzahl (S. 770 f.). Eine Jodzahl von 4,5 würde hiernach einem Gehalt von 5% Ölsäure oder Isoölsäure entsprechen.

An Stelle von Paraffin wird auch raffiniertes Montanwachs dem Paraffin zugesetzt. Solche Kerzen zeigen besonders hohe Festigkeit. Carnaubawachs, das früher als Zusatz zum Paraffin verwendet wurde, kommt als zu teuer jetzt nicht mehr in Frage.

Die Zusatzstoffe kann man im Paraffin anreichern durch Erwärmen der Masse auf 5–10° unter den scheinbaren Schmelzpunkt, Abpressen im erwärmten Filtertuch mit erwärmten Platten und Behandeln des geschabten Rückstandes mit kaltem Benzol, in dem sich nur Paraffin leicht, gereinigtes Montanwachs und Carnaubawachs aber schwer lösen¹. Die beiden letzteren sind durch Verseifungs- und Säurezahl (s. Tabelle 201 u. 204, S. 950 u. 971) zu identifizieren (bei Paraffin sind beide Zahlen 0).

c) Gehalt an Weichparaffin.

In dem nach b abgeschiedenen stearinsäurefreien Paraffin wird der Gehalt an Weichparaffin nach S. 301 bestimmt.

d) Prüfung auf fremde Zusätze.

Infolge der hohen Stearinpreise ist öfter versucht worden, das Stearin durch andere Zusätze zum Paraffin zu ersetzen. Sie rufen zwar teilweise die milchweiße Farbe der Stearin-Paraffinkerzen hervor, besitzen indessen nicht die härtenden Eigenschaften des Stearins.

α) β-Naphthol² verrät sich schon durch seinen angenehmen, fruchtartigen Geruch, ein Auszug der Kerze mit wässriger Natronlauge (Schütteln in der Wärme) fluoresciert blaviolett und gibt auf Zusatz von Diazobenzolchlorid oder Diazobenzolsulfosäure einen roten Azofarbstoff.

β) Benzoesäure-β-Naphtholester (Hertolan) wird nachgewiesen durch Verseifen mit wässriger Natronlauge (nicht Kalilauge). Das Reaktionsgemisch wird abgekühlt, der Paraffinkuchen abgehoben; falls Stearin zugegen, wird die Stearinatronseife abgepreßt. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lauge wird β-Naphthol abgeschieden und ausgeäthert (Nachweis durch Diazoreaktion, s. o.). Die Benzoesäure wird aus der angesäuerten Lösung ausgeäthert und durch Kochen mit etwas Salzsäure und Alkohol in Benzoesäureäthylester übergeführt (Geruch!).

¹ Graefe: Laboratoriumsbuch 1923, S. 100.

² J. Levy: D.R.P. 165 503 (1904).

e) Die Biegeprobe¹ kennzeichnet die Neigung der Kerzen zum Verbiegen, welche vom Gehalt an Weichparaffin abhängig ist.

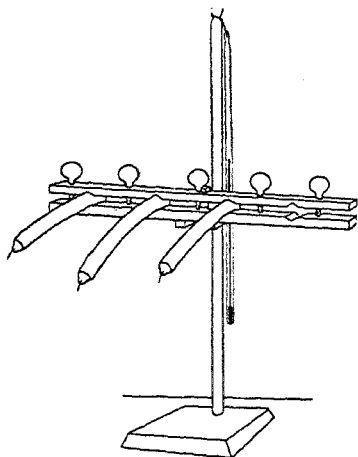


Abb. 179. Kerzenbiegeprobe.

22 cm lange, an der Spitze 16 mm, am Fuß etwa 18 mm starke Kerzen werden am Fußende in runde Löcher eines senkrecht aufgestellten Brettes oder in ein Stativ horizontal 1 cm tief eingespannt (Abb. 179) und auf Biegung unter dem Eigengewicht geprüft. Nach 1 h wird die Durchbiegung in mm bei 22° (nach Graefe bei 25°), am genauesten durch Ablesung am Kathetometer, ermittelt. Je größer die Durchbiegung in 1 h, um so geringwertiger ist — ceteris paribus — das Material.

Bei Prüfung anders geformter Kerzen ist das Material in die für die Biegeprobe angegebene Form zu bringen. Hierzu wird die (Metall-) Form angewärmt, die etwas über den Schmelzpunkt erwärmte Masse in die Form eingegossen und diese in Wasser von Zimmertemperatur bis zum Erstarren der Masse gekühlt.

Die Probe soll nur mit Kerzen vorgenommen werden, die sich wenigstens 6 h außerhalb der Form und dabei mindestens 3 h in dem Prüfungsraum befinden.

Abb. 180 zeigt 1. Kerze aus Braunkohlenteerparaffin vom Schmelzpunkt 53°, 2. dgl. vom Schmelzpunkt 50,4°, 3. Kerze aus Erdölparaffin vom Schmelzpunkt

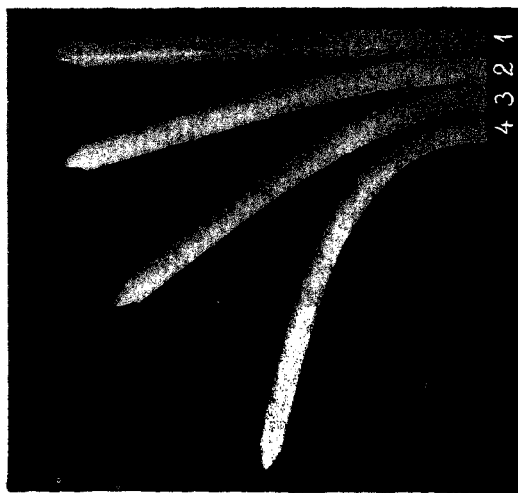


Abb. 180. Verhalten verschiedener Kerzen bei der Biegeprobe.

50,7°, 4. Kerze vom Schmelzpunkt 50,5°, gemischt aus Paraffin vom Schmelzpunkt 35,3 und 60,6°. Aus der Abbildung geht sowohl der ungünstige Einfluß des Weichparaffins auf die Stabilität der Kerzen als auch die größere Härte des Braunkohlenparaffins gegenüber dem Erdölparaffin hervor. Wiederholt haben sich Kerzen

¹ Graefe: Laboratoriumsbuch 1923, S. 79.

aus Schwelparaffin bei der Biegeprobe günstiger verhalten als solche aus Erdölparaffin vom gleichen Schmelzpunkt¹.

g) Prüfung des Dochtes.

Der Docht wird nach Aufschmelzen der Kerze aus der Masse herausgenommen, mit Chloroform oder Benzol ausgekocht und nach dem Trocknen gewogen. Das Gewicht wird auf 1 m Dochtlänge berechnet. Man prüft, ob der Docht gebleicht war oder nicht, und zählt schließlich noch die Flechten und die einzelnen Fäden. Zur Prüfung der Präparation wird der Docht nach Extraktion mit Benzol mehrmals mit destilliertem Wasser ausgekocht, der wässrige Auszug eingedampft und nun qualitativ geprüft. In der Regel verwendet man zur Präparation: Schwefelsäure, Ammonphosphat, -sulfat, -nitrat und -chlorid, Borsäure.

Tabelle 120. Gewichte von je 1 m einiger vielverwendeter Dochtsorten.

Fädig	Flechtig	Garn-Nr.	g	Fädig	Flechtig	Garn-Nr.	g
15	5	30	0,3	42	5	30	0,90
25	5	30	0,52	45	5	30	0,93
30	5	30	0,61	60	5	30	1,32
36	5	30	0,65	35	5	20	1,38

B. Schieferteer²,

auch Schieferöl genannt³.

(Bearbeitet von F. Frank und G. Meyerheim.)

I. Entstehung des Bitumens.

Das Bitumen des sog. bituminösen Schiefers dürfte vorwiegend aus den Überresten einer vorweltlichen marinen Fauna⁴, zum geringeren Teil auch aus pflanzlichen Überresten des Meerwassers entstanden sein. Viele bituminöse, insbesondere schwefelreiche Schiefer lassen Fischabdrücke erkennen, und der Ausdruck Ichthyolschiefer bzw. Ichthyolöl für das schwefelreiche Seefelder Schieferöl (s. S. 547) weist auf den Fischursprung seiner Muttersubstanz hin.

II. Vorkommen bituminöser Schiefer.

Die wichtigsten Vorkommen des auf Öle und Paraffin verarbeiteten bituminösen Schiefers waren früher in Schottland. Der Schöpfer dieser

¹ Graefe: Laboratoriumsbuch.

² Lit. J. Redwood: Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte, aus dem Englischen übersetzt von L. Singer. Leipzig 1898. Baldamus und Maraun; G. Faber: L'industrie des schistes bitumineux. Petroleum 11, 1308 (1915/16); O. Debatin: Die Seife 1, 5 (1917); Scheithauer: Die Schwelteere 1922; E. Graefe in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl. Bd. 9, S. 149. 1932. Ralph H. Markee: Shale Oil. The Chemical Catalog Co. New York 1925. Markee und seine Mitarbeiter (S. C. Ellis, M. J. Gavin, R. T. Godwin, W. A. Hamon, R. D. George, L. C. Karnick, E. C. Lyder) zeigen die im Ölschiefer aufgespeicherten Energievorräte und chemischen Verarbeitungsmöglichkeiten der Schwelprodukte; s. auch L. Singer: Petroleum 21, 2208 (1925).

³ L. Spiegel: Über Schieferöle. Ztschr. angew. Chem. 34, 321 (1921), u. E. Graefe: l. c.

⁴ Nicholson, s. Heusler: Ber. 28, 488 (1895); 30, 2743 (1897).

Industrie ist James Young. Hier wurde schon in den vierziger Jahren des 19. Jahrhunderts ein sehr ölreiches bituminöses Gestein, sog. Torbanit, verarbeitet, der 408—490 l Öl pro Tonne gab. Nach Erschöpfung desselben wurde dort in Linlithgow und Mid-Lothian ein Schiefer mit 140—170 l, bei bitumenärmerem Vorkommen auch mit nur 67—80 l Öl Ausbeute pro Tonne verarbeitet.

Die trockene Destillation des schottischen Schiefers ergab 12% Öl, 4% Gas, 8% Ammoniakwasser, 76% Rückstand, darin 9% Kohle. Das Öl lieferte bei der Rektifikation 3—5% Benzin ($d = 0,660/745$), 20—25% Leuchtöl (0,786/830), 15—20% Gasöl (0,840/860), 15—20% Schmieröl (0,865/895) von hoher Viscosität und tiefem Kältepunkt, 3—5% Weichparaffin, 7—9% Hartparaffin (Schmelzpunkt bis 54°), 2—3% saure, basische und neutrale Goudrons.

Das Schwelgas enthält neben den Hauptbestandteilen, Wasserstoff und Kohlenoxyd, H_2S , O_2 , N_2 , CO_2 und Kohlenwasserstoffe.

In Frankreich liefern die Schiefer von Buxière und Autun 5—7 bzw. 3,75—4,5 Vol.-% Öl (d_{15} 0,870—0,910) mit geringem Paraffingehalt, der ein Ausbringen nicht lohnt.

An der baltischen Küste, von Baltischport über Reval bis Leningrad, findet sich brennbarer Schiefer von wechselndem Aschengehalt (bei Reval 80—90, bei Jeeve-Wesenberg 30—40%), ein Vorkommen, das seit 1915 ausgebeutet wird (Heizwert des trockenen Schiefers bis zu 5000 bis 6000 cal/g)¹.

Der sehr bitumenreiche Kukkersit, der nur noch vereinzelt im östlichen Estland vorkommt, ist ein gelblichbrauner, leicht zerreiblicher Mergel von d_{15} 1,2—1,6, der 56—70% Bitumen enthält und 223 l Teer pro Tonne Schiefer gibt. Er wird auch als Brennstoff in der Industrie, für Lokomotiven und im Hausbrand benutzt. Die Hauptmenge des estnischen Schiefers stellt einen in zusammenhängenden Schichten vorkommenden, harten, bräunlich gefärbten bituminösen Kalkstein dar.

Schwedische Alaunschiefer werden kaum verarbeitet; sie sind meist bitumenarm. Von großem Interesse ist dagegen der Tiroler Ölschiefer, besonders derjenige von Seefeld, aus welchem das schon erwähnte schwefelreiche Ichthyöl gewonnen wird² (Näheres s. S. 547).

Der deutsche bituminöse Schiefer, der seit 1885 in Messel bei Darmstadt ausgebeutet wird, ist ein äußerlich mehr als Braunkohle anzusprechendes wasserreiches Material (45% Wasser), in grubenfeuchter Beschaffenheit schneidbar und von schwarzgrünlicher Farbe, das aber im getrockneten Zustand schieferähnlichen, muscheligen Bruch zeigt und, dem Frost ausgesetzt, nach dem Auftauen in zahllose papierdünne Blättchen gespalten ist. Man nimmt daher an, daß bei höherem geologischen Alter die Messeler Schieferkohle sich in einen echten bituminösen Schiefer umgewandelt hätte.

Die Messeler Schieferkohle liefert 6—10% Teer, 40—50% Schwelwasser und 40—45% Rückstand neben 30 cbm Gas pro Tonne. Der braune, grünlich schillernde, butterartige Teer wird auf Benzin, Gasöl, Motoröl, Putzöl, Vergüteöl, Schmieröl und Paraffin verarbeitet. Aus dem Schwelwasser wird schwefelsaures Ammoniak gewonnen. Ölschiefer kommen noch in Württemberg, Luxemburg und in

¹ R. Beyerslag u. L. von zur Mühlen: Journ. prakt. Geol. 1918, durch Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 63, 811 (1919); C. Gäbert: Braunkohle 19, 597, 613 (1921); von zur Mühlen: Petroleum 18, 1477 (1922).

² G. Hradil: ebenda 25, 431 (1929), schlägt für den nur in der Nähe von Seefeld vorkommenden, viel schwefelreiches Öl enthaltenden „roten“ Östein (Bitumenmergel) den Namen Dirschenit vor.

ungeheuren Mengen in USA., besonders in Colorado¹ vor. Die meisten dieser Vorkommen werden aber einstweilen nicht ausgenutzt.

III. Verarbeitung der bituminösen Schiefer.

Der Schiefer wird vereinzelt noch in geschlossenen Retorten bei 400—500⁰ destilliert, wobei die Öldämpfe durch Zugabe von Wasserdampf oder inerten Gasen möglichst schnell der zersetzenden Wirkung der heißen Retortenwände entzogen werden. Die Schwelrückstände enthalten 6—8% unlöslichen, sog. fixen Kohlenstoff. Die permanenten Gase werden meist im Betrieb verheizt.

Gelegentlich hat man auch versucht, bitumenreiche Schiefer bei 1100—1300⁰ zu verkoken, um so Leuchtgas herzustellen und das Öl als Nebenprodukt zu gewinnen. Das Verfahren ist aber bisher nicht wirtschaftlich gestaltet.

In der Mandschurei verarbeitet man den bituminösen Schiefer (Fushun-Schiefer) in Mondgas-Generatoren mit Schweleinsätzen, in Württemberg in Abstichgeneratoren, um je nach der Arbeitsweise mehr oder weniger heizkräftiges Gas und Schlackenrückstände zu gewinnen, die zu Kunststeinen verarbeitet sind². Die direkte Verfeuerung des Schiefers ist wegen der großen Schlackenmengen (700 kg auf 1 cbm Schiefer) unrentabel, auch wenn, wie bei estnischem Schiefer, ein sehr hoher Bitumengehalt vorliegt.

Weit interessanter als die alten Young-Beilby-, Henderson- usw. Öfen, die in Schottland arbeiten, sind die wärmetechnisch vorbildlichen, von Spiegel konstruierten Öfen der Messeler Industrie³, in welchen durch Spülgas der Schiefer ausgeschwelt wird. Für die großen Vorkommen in Estland dient zur Zeit der von Sievert und v. Harpe wirtschaftlich gestaltete Tunnelofen von Kulzinski⁴. Die Verarbeitung des Schiefers geschah dort früher in einer Art Schwelgenerator, wurde aber wegen des starken Backens des Schiefers meistens verlassen. Die Schieferdestillate werden bei der Gewinnung schwach geerackt und geben so ein gut klopfestes Benzin⁵. Die übrigen Öle dienen hauptsächlich als Heizöle. Die bei der Destillation anfallenden Pechе werden durch Verschmelzen mit Schwefel auf Asphalt verarbeitet.

IV. Chemische Zusammensetzung des Schiefer-Bitumens und Terminologie.

Die Schieferteeere und ihre Verarbeitungsprodukte zeigen je nach dem Vorkommen außerordentlich wechselnden chemischen Charakter, der bei den Destillaten je nach dem Grad der Reinigung, der Entziehung der Kreosote usw. zwischen dem der Braunkohlenteeröle und dem von Mineralölen aus Erdöl liegt. So wurden in einem stark riechenden Schieferteer neben aromatischen, paraffinischen, olefinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen Pyridine, Pyrrole, Chinoline, Fettsäurenitrile, Phenole, Kresole, Mercaptane und Thioketone gefunden.

¹ M. J. Garvin: Ber. Washington 1. 5. 1919 (Bureau of Mines); L. Singer: Petroleum 16, 571, 673 (1920); 18, 5 (1922).

² Metzger: Stahl u. Eisen 1920, Nr. 38, 126; Petroleum 16, 796 (1920).

³ D.R.P. 200 602 (1906).

⁴ Kogermann: Progress in the Treatment of Estonian Oilshale, 2. Weltkraftkonferenz 1930, Sektion 28, Nr. 336.

⁵ Über die Zusammensetzung der Teeröle, wie sie betriebsmäßig aus estnischem Schiefer gewonnen werden, s. Raud: Mitt. Ges. Braunkohlen- u. Mineralölforsch. Berlin 1927, Heft 6, 39. Ebenda s. weiteres Literaturmaterial über diesen wichtig gewordenen Industriezweig.

In einem französischen Schieferöl wurden indenartige aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und Homologe des Thiophens festgestellt. Die bei 450—500° aus Pumpherstons-Blasen destillierten Schieferöle von Autun sind optisch aktiv ¹.

Die früher² festgestellten Eigenschaften des estnischen Schieferteers und der daraus gewonnenen kreosotreichen Öle, die Löslichkeit der entkreosotierten, sehr schweren Öle in Anilin, absolutem Alkohol und Aceton, sowie die Erfahrung, daß selbst die aus schottischem Schieferteer gewonnenen, den Mineralölen aus Erdöl im spez. Gew. näherstehenden Schmieröle ihrer ungenügenden Viskosität wegen zur Schmierung höher belasteter Lager ungeeignet sind³, berechtigen zu der Annahme, daß die viscosen, spezifisch leichteren Naphthene der aus Erdöl gewonnenen Schmieröle den aus Schieferteer erhaltenen fehlen. Soweit letztere Öle, wie z. B. die aus estnischem Teer gewonnenen Schmieröle, wesentlich zähflüssiger sind, handelt es sich nach ihrer Jodzahl um stark ungesättigte, möglicherweise partiell hydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe⁴.

Das Benzin aus estnischem Schieferöl hat infolge hohen Gehaltes an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Schwefelverbindungen unangenehmen Geruch, der sich durch die übliche Säure-, Laugen- und Plumbitaffination nicht ganz beseitigen läßt; Raffination mit 70%iger H₂SO₄ unter Zusatz von etwas Formaldehyd gibt dagegen wasserhelle, geruchsschwache Produkte⁵.

Man hat neuerdings angestrebt, die jetzt üblichen Bezeichnungen „Schieferteer“⁶ für das Rohöl bzw. „Schieferteeröle“ für die aus dem Teer gewonnenen Destillate ganz auszuschließen und wieder wie früher durch „Schieferöle“ bzw. „Mineralöle“ zu ersetzen, unter Hinweis darauf, daß die in Frage stehenden Produkte keinen Teer-, sondern Mineralöl-Charakter hätten⁷. Dieses Bestreben deckt sich mit dem Handelsgebrauch, aber entspricht nicht voll den wissenschaftlichen Tatsachen⁸.

Über den Begriffsumfang des Ausdrucks „Mineralöle“ bzw. die Abgrenzung der natürlichen Mineralöle (z. B. Erdöl) von den künstlichen durch pyrogene Zersetzung entstandenen Mineralölen s. S. 128°.

V. Unterscheidung des bituminösen Schiefers von bituminöser Braunkohle und Asphaltgestein.

Bituminöser Schiefer, der in seiner Struktur zwischen blättriger Braunkohle und asphaltartigem Gestein schwankt, ist oft schwer gegen bituminöse Braunkohle abzugrenzen.

Bituminöser Schiefer hat in der Regel höheres spez. Gew., weniger Wasser, bedeutend mehr Asche als bituminöse Kohle und ist in Alkalilaugen weniger löslich als letztere. Gegenüber Asphaltgesteinen unterscheidet sich der bituminöse Schiefer durch nahezu völlige Unlöslichkeit seines Bitumens in organischen Lösungsmitteln.

¹ Boulzaget u. Friess: Ann. Office nat. Combustibles liquides 7, 55 (1932).

² S. 6. Aufl. dieses Buches, S. 396.

³ L. Singer: Petroleum 16, 573 (1920).

⁴ S. Ruhemann: Mitt. Ges. Braunkohlen- u. Mineralölforsch. 1923, Heft 3, 47, fand derartige Kohlenwasserstoffe im Generatorteer; vgl. auch S. 524.

⁵ von Winkler: Chem.-Ztg. 56, 991 (1932).

⁶ S. z. B. die Arbeiten von Heusler: l. c.

⁷ Spiegel: Ztschr. angew. Chem. 34, 321 (1921).

⁸ Holde: Petroleum 18, 685 (1922); s. auch Pfaff u. Kreutzer: Ztschr. angew. Chem. 36, 437 (1923).

⁹ Vgl. auch F. Frank: ebenda 35, 306 (1922).

Das völlig lösliche Bitumen der Asphaltgesteine ist schwarz, das nur wenig lösliche Bitumen des Schiefers ist braun und enthält immer verseifbare Stoffe.

VI. Verarbeitung des Schieferteers.

Bei der Verarbeitung des bituminösen Schiefers handelt es sich vorwiegend um die Gewinnung der oben beschriebenen, mehr oder weniger mineralölähnlichen und zum Teil paraffinischen Produkte, in einzelnen Fällen aber, z. B. bei Verarbeitung des schwefelreichen Bitumens des fossile Fischreste enthaltenden „Ichthyolschiefers“ von Seefeld in Tirol, um Gewinnung eines für medizinische Zwecke benutzten schwefelreichen Spezialöles.

1. Verarbeitung auf Mineralöle und Paraffin.

Die rohen schottischen Schieferöle werden nach Abtrennung der Säureharze und Phenole in ähnlicher Weise wie Erdöle auf Benzin, Leuchtöl, Gasöl, Schmieröl, Paraffin, Koks verarbeitet¹. Aus dem deutschen Schieferöl werden jetzt keine Schmieröle, wohl aber besonders wertvolle Vergüte- und Dieselöle gewonnen.

Technologische Prüfung.

Die Prüfung des bituminösen Schiefers und seiner Schwelprodukte erfolgt in ähnlicher Weise, wie dies bei Braunkohle und Braunkohlenteer beschrieben wurde (s. S. 530 f.).

2. Gewinnung von Ichthyöl².

a) Begriffsfeststellung. Unter „Ichthyöl“ versteht man ein wasserlösliches Öl, das aus schwefelreichem, durch Destillation von bituminösem Seefelder Schiefer (Tirol) usw. gewonnenem Rohöl (etwa 10% Schwefel) durch Sulfonieren und Neutralisieren mit Ammoniak oder Soda erhalten wird und unter dem Namen „Ammonium sulfoichthyolicum“ usw. in den Handel kommt³.

Außer „Ichthyöl“ werden Ichtynat, Isarol, Petrosulfol, Tumenol und ähnliche als Heilmittel verwandte Schwefelpräparate aus Teerölen hergestellt, die durch trockene Destillation bituminöser Gesteine im Kanton Tessin, in Oberitalien und in Südf Frankreich gewonnen werden.

Das Ichthyöl wirkt antiseptisch, aber schwächer als Carbolsäure, dient als antiseptisches und resorptionsbeförderndes Mittel in der gynäkologischen Praxis, bei Hautekzemen, Entzündungen usw. Der Name Ichthyöl wurde von Schröter, welcher zuerst 1883 ein Patent zur Herstellung von Ichthyöl genommen hat, deshalb gewählt, weil sich in dem Schiefer, aus welchem das Rohöl durch Destillation gewonnen wird, Abdrücke von Fischen finden (*ιχθυς* = Fisch, *oleum* = Öl).

b) Chemischer Charakter des Rohöls. Als chemische Bestandteile der schwefelreichen bituminösen Teeröle aus Seefeld, wo sie durch Schwelen in Kammer-

¹ Redwood-Singer: l. c.

² Entstehung des Bitumens s. W. Friedmann: Ber. 49, 1344 (1916); Scheibler: ebenda 49, 2598 (1916). Der Name „Ichthyöl“ ist der Firma Ichthyöl-Ges. Cordes, Hermann u. Co., Hamburg, als Marke geschützt.

³ Lüdy: Chem.-Ztg. 27, 984 (1903); Pharmaz. Zentralhalle 1903, 795; H. Scheibler: Ber. 48, 1815 (1915); 49, 2595 (1916); 52, 1903 (1919); Arch. Pharmaz. 258, 70 (1920); therapeutische Anwendung s. Poulsson: Lehrbuch der Pharmakologie, 9. Aufl., 1930. S. 251.

öfen gewonnen werden, sowie von Südfrankreich hat Scheibler Benzolkohlenwasserstoffe, indenartige Kohlenwasserstoffe, Phenole und homologe Thiophenkörper gefunden; aus dem französischen, sog. gereinigten Steinöl wurde Propylthiophen abgeschieden. Der Schwefel war in allen Ölen reichlich und in fester chemischer Bindung vorhanden. Zur Reinigung wird das Rohöl mit Natronkalk bei 1700 unter Rühren behandelt, das Öl abdestilliert und mittels Natrium und Natriumamid weiter gereinigt, wobei die Thiophene unzersetzt erhalten bleiben.

Die im Ichthyolöl vorhandenen, in der α -Stellung substituierten Thiophene geben nicht die bekannte Indopheninreaktion des Thiophens, weil nur die in der α -Stellung nicht substituierten Thiophene zu dieser Reaktion befähigt sind¹. Dagegen ist charakteristisch für alle, auch die in der α -Stellung substituierten Thiophene die Farbstoffbildung mit Phenanthrenchinon (Laubenheimersche Reaktion): Wird ein Tropfen einer Fraktion des Ichthyolrohöls mit einer Lösung des Chinons in viel Eisessig vermischt, mit Eis gekühlt und ein Tropfen konz. H_2SO_4 zugegeben, so entsteht eine violettrote Färbung (ohne Chinon entsteht nur eine hellgelbrote Färbung), Thiophen selbst gibt bei dieser Reaktion eine grüne Färbung (s. auch S. 505).

Das zur Darstellung des Ichthyols dienende Rohöl ist durchscheinend, braungelb, hat d_{15}^{20} 0,865 und siedet zwischen 100 und 255°. Die verschiedenen Fraktionen riechen nach Mercaptanen, aber auch petroleumartig. Verdünnte Säuren entziehen dem Öl geringe Mengen N-haltiger Basen, die nach Dippelschem Öl riechen. Die Dämpfe färben konz. H_2SO_4 violett bis blau.

Elementaranalyse: 77,25—77,94% C, 10,5% H, 10,7% S und 1,1% N. Alkoholisches Kali und Natriumamalgam entziehen dem Öl keinen S*. Ein von Schröter untersuchtes Rohöl enthielt nur 2,5% S. Dieser stieg erst durch die Sulfonierung auf 10%². Nach Hradil³ ist der S-Gehalt der einzelnen Tiroler Schieferöle sehr verschieden, meistens nicht über 7%. Nur das aus schwarzem Seefelder Stein gewonnene Öl hat 10%, das Öl aus rotem Seefelder Stein sogar über 12% S.

c) Eigenschaften des Ichthyols⁴. Das Ichthyol (Natriumsalz) löst sich in Wasser mit brauner Farbe unter Fluoreszenz klar auf; stärkere Säuren fällen aus der Lösung eine harzige, in Wasser lösliche stickstofffreie organische Säure, die aus der wässrigen Lösung wieder durch Mineralsäuren abgeschieden wird. Auch das Ichthyol selbst ist nach Baumann und Schotten stickstofffrei; für das Natrium sulfoichthyolicum stellten sie ungefähr die Elementarzusammensetzung $C_{23}H_{36}Na_2S_3O_6$ fest. Die therapeutische Wirkung des Ichthyols ist offenbar den Schwefelverbindungen, und zwar anscheinend nicht den Thiophenderivaten, sondern den bei der Sulfonierung gebildeten unlöslichen Sulfonen⁵, zuzuschreiben, während die Sulfogruppe wie beim Türkischrotöl (s. S. 900) die Wasserlöslichkeit sowie die leichte Resorbierbarkeit des Präparats bedingt.

d) Die Untersuchung des Ichthyols⁶ erstreckt sich in der Hauptsache auf Wassergehalt, Aschengehalt, evtl. Ammoniakgehalt, Gesamtschwefel und Gehalt an sulfonisch und sulfidisch gebundenem Schwefel.

¹ Schlenk: Liebigs Ann. **433**, 99 (1923).

* E. Baumann u. C. Schotten: Pharmaz. Zentralhalle **24**, 477 (1883).

² R. Schröter: ebenda **24**, 113 (1883).

³ Hradil: Petroleum **25**, 431 (1929).

⁴ Baumann u. Schotten: l. c.

⁵ G. Cohn, in Ullmanns Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. 6, S. 219. 1930.

⁶ R. Thal: Apoth.-Ztg. **21**, 431 (1906); F. Lüdy: ebenda **21**, 727 (1909); W. Hinterskirch: Ztschr. analyt. Chem. **46**, 241 (1906); H. v. Hayek: Pharmaz. Ztg. **52**, 952 (1907); F. W. Passmore: Midl. Drugg. and Pharm. Review **44**, 154 (1910); H. Beckurts u. H. Frerichs: Arch. Pharmaz. **250**, 478 (1912).

C. Torfteer¹.

(Neubearbeitet von F. Frank und G. Meyerheim.)

I. Technologisches.

Für die Nutzbarmachung der Torfsubstanz² in den ungeheuren Moorflächen ist zunächst die Entfernung des Wassers erforderlich; denn nur etwa 10% der Moormasse sind Torfsubstanz. Für die Entwässerung der kolloiden Masse lassen sich die normalen Entwässerungsverfahren durch Abpressen usw. nicht anwenden. Der geformte Torf muß allmählich an der Luft trocknen oder durch Mischung mit faseriger Torftrockenmasse zum kleinen Teil preßbar gemacht werden (Madruck-Verfahren)³. Im Kleinbetrieb kann er dann an der Luft trocknen; für die industrielle Verarbeitung kann nach der Lufttrocknung bis auf 40–50% die künstliche Trocknung bis auf 10–15% einsetzen. Bei geformtem Stückentorf scheint Trocknung im Dampf⁴ günstig zu wirken, bei der die ganze Masse durchwärmt wird, ohne daß eine Schrumpfung der Außenschichten die Verdunstung von innen verhindert. Technisch scheint als Aufbereitung das Madruck-Verfahren gewisse Fortschritte zu machen. Daneben entwickelt sich die Gewinnung und Trocknung durch das Fräser-Verfahren⁵. Die nach diesem Verfahren gewonnene Rohmasse trocknet etwas an der Luft ab und kommt dann in Faserform in die Rosin-Rema⁶- oder Gram-Duckham⁷-Windtrockner und -sichter. Die getrocknete, abgesiebte Masse wird dann direkt wie Kohlenstaub verfeuert oder verpreßt und kann in dieser Form Verwendung finden.

Nur trockener Torf, der möglichst nicht über 15% grobes Wasser hat, sollte zur Verwendung und technischen Verarbeitung kommen. Ein näheres Eingehen auf die Torfaufbereitung kann hier nicht erfolgen. Der geformte, trockene Torf wird analog der Braunkohle oder dem Holz in Öfen oder Meilern geschwelt, verkocht oder im Generator vergast. Eine Kombination von Ent- und Vergasung ist

¹ Fr. Frank: Technische Verwertung des Torfes, Mitt. d. Ver. z. Förd. d. Moorkultur, Vortrag Febr. 1903; Hoering: Moornutzung und Torfverwertung. Berlin: Julius Springer 1915; Hausding: Handbuch der Torfgewinnung und Torfverwertung, 5. Aufl. Berlin: Paul Parey 1921; Stadnikoff: Neuere Torfchemie. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1930; G. Keppeler, Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 10, S. 130. 1932.

² Vgl. vorige Fußnote; Sauer, Canz u. Schickler: Die Ausnutzung der Torfmoore. Stuttgart 1920; Larson u. Walgram: Om Brantorfindustrien in Europa. Stockholm 1902.

³ Madruck G. m. b. H.: D.R.P. 516761 (1929).

⁴ Steinert: Mitt. Reichsverb. Torfwirtschaft 1931, Nr. 3.

⁵ Fräsen ist das Gewinnen von Torf durch Maschinen, die die Moorsubstanz aufreißen und dabei zerfasern. Die lockere Masse trocknet dann verhältnismäßig leicht an der Luft auf etwa 40% Wassergehalt. Sie ist dann aber auffallend pyrophor und kommt leicht zur Abschwelung oder direkten Entzündung. Am günstigsten verwendbar ist die Masse in diesem Zustand als Feuerungsmaterial für Staubfeuerung, wofür sie etwa gleichwertig mit Rohbraunkohlen-Feugut ist.

⁶ Rosin-Rema: D.R.P. angemeldet. Pneumatische Umlauf-trocknung.

⁷ Privat-Mitt. von Gram über die Trocknungs- und Brikkettieranlagen in Jütland und Irland.

durchgebildet¹. Das Verfahren der Schwelung in Anlehnung an die Braunkohlenschwelerei ist als kontinuierliches Arbeitsverfahren von M. Ziegler², Wielandt und Hoering³, Ekelund⁴ und vielen anderen ausgebildet worden. Teer, Gas und Koks sind die wichtigen Erzeugnisse dieser Verarbeitung. Für die Vergasung kommt eine Reihe von Verfahren⁵ in Frage.

Je nach der Beschaffenheit des Torfes und der Art der Verarbeitung erhält man zwischen 3% und über 15% Teer beim normalen Schwelbetrieb, bzw. 0,2–1,0% beim kombinierten Kok- und Vergasungsbetrieb, bei dem die Teere mit in Gase übergeführt bzw. durch thermische Einwirkung aromatisiert werden. Die Gasmengen schwanken in Abhängigkeit von den Arbeitsverfahren zwischen 180 cbm/t und 800 cbm/t bei 5400–3800 kcal/cbm. Im Torfgas sind, genau wie im Kohlengas, leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe enthalten, die durch einen der bekannten Wasch- bzw. Kondensationsprozesse (s. S. 483) gewonnen werden können. Die durch Schwelung gewonnenen leichten Kohlenwasserstoffe sind Braunkohlen-Schwelbenzinen ähnlich, während bei der thermischen Teerzersetzung fast 100% Benzolkohlenwasserstoffe entstehen. Ebenso können die übrigen Bestandteile der Teere in ihrer Beschaffenheit schwanken zwischen den Extremen aliphatischer, hydroaromatischer oder rein aromatischer Kohlenwasserstoffe. Jedenfalls sind bei den Schwelverfahren jeder Art Gase, saures Schwelwasser, Leichtöl, Teer und Kok (Torfkohle) die zur weiteren Verwendung anfallenden Wertstoffe.

Der Teer, der bei der normalen Verkokung des Torfes gewonnen werden kann, und ein Teil des bei der Generator-Vergasung erhaltenen wird der Verarbeitung zugeführt; das gleiche geschieht mit dem bei der Destillation gewonnenen Wasser. Die Mengen beider Produkte sind aber bisher so verhältnismäßig gering, daß sie nur in einzelnen kleinen Fabriken weiter behandelt werden. Das Rohprodukt ist auch in vereinzelt Fällen im Handel. Es wird dann ähnlich oder gleichartig wie Braunkohlenteer zerlegt und kann auch mit diesem zusammen zur Herstellung von Ölgas Verwendung finden. Gewisse Schwierigkeiten in der Verwendung der erhaltenen Öle, Treibstoffe usw. werden durch den eigenartigen Geruch hervorgerufen. Schwierig ist es auch, aus dem Torf-Paraffin diesen Geruch zu entfernen. Die Torf-Paraffinkerzen behalten einen etwas an Holzteer erinnernden Geruch, auch wenn sie — was man schließlich erreichen kann — vollkommen weiß sind.

¹ Fr. Frank: Noch nicht veröffentlicht. Trockener Torf wird im vertikalen Kammerofen verkocht. Teer und Wasserdampf ziehen mit der gleichmäßig nach unten sinkenden verkokenden Masse durch die heißesten Kokzonen ab und werden, soweit nötig, dabei verdünnt durch partiell in Wassergas unter Ausnutzung der Hitze übergeführten Kok (kontinuierliche Vertikal-Koköfen verschiedener Systeme, Didier, Koppers, Otto, Woodall-Duckham).

² M. Ziegler: D.R.P. 161482 (1897); 144149 (1901); Oberbayer. Kokswerke: D.R.P. 175786 (1905); 186935 (1906) u. a.; Bericht über die Ziegler-Verfahren: L. C. Wolff: Verhandl. Ver. Beförderung. Gewerbef. 1903, 295.

³ P. Hoering u. J. A. Mjöen: D.R.P. 158032 (1903); Hoering u. Wielandt: D.R.P. 176231 (1905); Torfkoks-Ges. m. b. H.: D.R.P. 176364 (1905); 176365 (1905).

⁴ Ekelund: D.R.P. 53617 (1890) u. a.

⁵ N. Caro: D.R.P. 238829 (1906); Chem.-Ztg. 35, 505, 515 (1911); A. Frank: Ztschr. angew. Chem. 21, 1597 (1908); Mond: D.R.P. 136884 (1901). Jul. Pintsch A.-G., Berlin, arbeitet mit kombinierter Feuergas-Trocknung und Schwelung, die Apparate-Vertriebsgesellschaft Glenck (Allgemeine Vergasungs-Gesellschaft, Berlin) mit einem Generator, dem ein Schweler vorgeschaltet ist, usw.

II. Eigenschaften und Zusammensetzung des Torfteers.

Der Teer ist bei gewöhnlicher Temperatur butterartig fest und hellbraun bis braunschwarz, er zeigt, je nach der Art der Gewinnung, d_{40} zwischen 0,92 und 1,04. Ist der Teer durch einen ordnungsmäßigen Schwelvorgang gewonnen, so ist er fast staubfrei und enthält nur wenig harzige Anteile. Der Torf-generatorteer, der in einzelnen Glasfabriken hier und in erheblich größerem Maßstabe in Rußland gewonnen wird, ist außerordentlich reich an einer eigenartigen, harzigen, asphaltartigen Masse. Es gelingt in einzelnen Fällen beim sehr langsamen Abkühlen des Generatorteeres, diesen in zwei Schichten zu gewinnen. Die untere, spezifisch sehr schwere Schicht ist dann die asphaltartige, während der obere, meist erheblich kleinere Teil (selten über 40%) die paraffinische Teermasse darstellt. In einem ordnungsmäßig geleiteten Generatorenbetrieb wird die Scheidung so durchgeführt, daß die beiden grundsätzlich verschiedenartigen und verschieden verwertbaren Stoffe nicht miteinander gemischt werden. Der asphaltartige Teer wird am besten überhaupt nicht weiter verarbeitet, sondern direkt verfeuert. Natürlich kann er in besonderen Fällen auch der Druckhydrierung, dagegen nicht einer normalen Crackung zugeführt werden. Er hat besonders auch den Nachteil — da die asphaltartigen Massen zum Teil harzartige Kondensationsprodukte darstellen — bei der Destillation unter Wasserabsaltung explosionsartig zu zerfallen.

Die Inhaltsstoffe des Paraffinteers sind interessanter:

Im Leichtöl sind die gleichen Stoffe, wie sie sich im Holzteer finden, gemischt mit den Kohlenwasserstoffen, Phenolen und Kreosoten, wie sie im Braunkohlenteer vorkommen. In den leichtestsiedenden Anteilen und im Schwelwasser finden sich Aceton und die sog. Ketonöle.

Die Phenole¹, meist Kreosote, sind schwefelfrei, ihre Gewinnung ist zur Zeit nicht wirtschaftlich, ebensowenig diejenige der Pyridinbasen, da diese das wertvolle Pyridin selbst nur in kaum faßbarer Menge enthalten und hauptsächlich aus Gemischen der wenig verwendbaren Homologen des Pyridins bestehen. Das Paraffin kann aus der Paraffinmasse in bekannter Weise gewonnen und raffiniert werden.

Der Rohteer und seine Fraktionen, mit Ausnahme der zuerst genannten Ketonöle usw., auch die Mittelöle und die Paraffinmasse oder die Öle dieser Masse, sind ein gut verwendbares Ausgangsmaterial für die Herstellung von Ölgas.

Das Mittelöl und das Öl aus der Paraffinmasse können als Rohdestillate in gut überwachten Traktoren als Treibstoffe verwendet werden. Beide neigen aber zur Krustenbildung und zur Verharzung in der Verbrennungsluft. Die Paraffinteere können der Hydrierung bzw. einem der bekannten Crackprozesse unterworfen werden. Sie liefern dann Spaltprodukte, die nach der Fraktionierung als Treibstoffe, Treiböle und Heizöle dienen können. Im übrigen kann ein gut gewonnener, wasserfreier und aschefreier paraffinischer Torfteer auch direkt als Treiböl in einzelnen Dieseltypen Verwendung finden². Auch können bei genügendem Bedarf solche Teere und die aus ihnen gewonnenen Fraktionen unter Umständen als Holzimprägnierungsstoffe verwendet werden.

Turföl, welches manchmal als ein besonderes Torfteerdestillationsprodukt angegeben wird, ist der leichtsiedende Anteil aus dem Torfteer; er dient vielfach zur Herstellung medizinischer Geheimmittel und in der Tierheilkunde; er wird in Haarwässern, in Teerseifen usw. verarbeitet.

¹ Hoering: l. c.; s. auch E. Börnstein u. F. Bernstein: Die Phenole des Torfteers, Ztschr. angew. Chem. 27, 71 (1914).

² F. Frank: s. Fußn. 1, S. 550.

Verkocht man gut trockenen Torf ordnungsmäßig wie Steinkohle bei Hochtemperatur, so daß der sich bildende Teer glühende verkockte Massen durchstreicht, z. B. in kontinuierlich arbeitenden Vertikalöfen oder durch Umpumpen des Teeres nach bekannten Arbeitsweisen, so wird der Torfteer vollkommen aromatisiert, und aus dem Gas kann ein verhältnismäßig reines Benzol in bekannter Weise ausgewaschen werden. Der verbleibende Teer, der übrigens bei dem Prozeß sehr weitgehend in Gas umgewandelt wird, enthält dann, vom Benzol angefangen, die wichtigeren Stoffe des Steinkohlenteeres bis zum Anthracen hinauf und normale Phenole¹.

Das Schwelwasser des Torfs enthält wenig Ammoniak, ferner u. a. Essigsäure und Valeriansäure; von diesen Produkten werden die ersteren technisch gewonnen. Weiter wird das Wasser auf Methylalkohol und Aceton verarbeitet. Die Gewinnung der übrigen Stoffe, Brenzcatechin, Guajacol usw. ist nicht lohnend.

III. Analyse des Torfs.

Torfproben sind am besten auf dem Moor selbst durch Probebohrungen aus den verschiedenen Tiefen zu entnehmen. Die Proben werden dann in gut verschlossenen Blechdosen zur Untersuchungsstelle gebracht. Hier werden zunächst die Wasserbestimmungen in der Rohmasse gemacht, und gleichzeitig werden die einzelnen Proben durch Fleischhackmaschinen durchgedreht, nach jeweils homogener Mischung der Einzelproben. Aus der so homogenisierten Masse werden gleichartige Formstückchen gemacht, etwa 10 cm lang und 2—3 cm im Durchmesser. Diese setzt man auf Holzbretter und läßt sie unter täglichem Umsetzen an der Luft trocknen. Die Trocknung geht so verhältnismäßig schnell. Man beobachtet die Verhornung der Außenschicht und Kontraktion der Formlinge. Sind die Stücke getrocknet, so werden sie, je nach der Art der vorzunehmenden Verarbeitung a) auf Aschengehalt, b) auf den Gehalt an extrahierbarem Bitumen, welches in einzelnen Fällen sehr hoch ist, geprüft und danach bei normaler Schweltemperatur oder im elektrischen Ofen² geschwelt bzw. bei hoher Temperatur verkockt. Bestimmt werden in den wässrigen Schwelanteilen Ammoniak, Methylalkohol, Essigsäure und evtl. Aceton, im Teer in üblicher Weise die bei der Fraktionierung gewinnbaren Anteile. Im Torfkok, der ein hochwertiger Holzkohlensatz für metallurgische Zwecke und für Anthracit usw. ist, werden Asche, Phosphorsäure und Stickstoff bestimmt. Schwefel pflegt im allgemeinen nicht im Torf vorzukommen.

IV. Untersuchung des Teeres.

Die Untersuchung erfolgt nach den gleichen Methoden wie beim Braunkohlenteer (S. 535). Man prüft besonders auf mechanische Verunreinigungen, Wasser, Asche und benzinunlöslichen Asphalt; ferner stellt man durch Destillation die Ausbeute an Leichtöl, Mittelöl, Paraffinmasse und Pech oder Koks fest.

D. Steinkohlenteer und verwandte Produkte.

(Bearbeitet von H. Mallison.)

I. Entstehung der Steinkohlen.

Nach der „Lignintheorie“ ist die Steinkohle durch Humifizierung und Inkohlung des Lignin-Anteils des Holzes in langen geologischen Zeiträumen entstanden, während der Cellulose-Anteil durch biologische Zersetzung einen

¹ F. Frank und Mitarbeiter. ² s. S. 532.

so starken Abbau erfahren haben soll, daß die Steinkohle in der Hauptsache als ein Produkt der mehr oder weniger weitgehenden Umwandlung von Lignin, Wachsen und Harzen der urzeitlichen Holzpflanzen angesehen wird¹.

Dieser durch vielerlei Tatsachen gestützten Entstehungstheorie der Steinkohle stehen Ansichten anderer Forscher gegenüber, welche auch dem Celluloseanteil des Holzes eine wesentliche Bedeutung für den Bildungsprozeß der Steinkohle zusprechen² (vgl. auch S. 481).

II. Gewinnung und Einteilung der Steinkohlenteere und ähnlicher Produkte.

Bei der trockenen Destillation der Steinkohle entsteht der Steinkohlenteer als ein wertvolles Nebenprodukt. Man pflegt zu unterscheiden:

1. Gaswerksteer, der bei der Herstellung von Leuchtgas außer Koks als Nebenprodukt anfällt.

2. Kokereiteer (Zechen- oder Koksofenteer), der bei der Kokserzeugung aus Steinkohlen gewonnen wird.

3. Hochofenteer, in der schottischen Eisenindustrie, die zur Reduktion der Erze Kohle verwendet, erhalten. In seiner Zusammensetzung weicht er von den Teeren 1 und 2 ab (s. später).

4. Urteer, durch trockene Destillation der Steinkohle bei niedriger Temperatur gewonnen.

5. Wassergas- und Ölgasteer, die bei der Herstellung von Generatorgas und bei der pyrogenen Zersetzung von Mineralölen zwecks Herstellung von Ölgas und carburiertem Wassergas als Nebenprodukte anfallen. Gegenüber den anderen Teerarten ist ihre Bedeutung eine untergeordnete.

III. Allgemeine Eigenschaften und Zusammensetzung der Steinkohlenteere.

Steinkohlenteere und ähnliche Stoffe sind dünn- bis zähflüssig, braun bis tiefschwarz und besitzen eigentümlichen, meist carbolartigen Geruch. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften schwanken je nach Art und Verarbeitungsweise des Rohmaterials sehr erheblich.

Tabelle 121. Viscosität verschiedener Teere in Englergraden³.

Teerart	E_{20}	E_{20}	E_{100}
Horizontalretortenteer	42,7—76,5	4,4 —25,6	1,5 —2,4
Schrägreteer . .	23,4—115	3,7 — 8,6	1,5 —2,2
Vertikalretortenteer . .	2,5— 52	1,5 — 4,1	1,0 —1,4
Kammerofenteer . . .	8,0—13,5	2,0 — 2,5	1,18—1,22
Kokereiteer	62,1—149	4,9 —38,4	1,4 —1,7
Wassergasteer	1,5— 4,4	1,15— 1,9	1,0 —1,2
Ölgasteer	1,5	1,15	1,0

¹ F. Fischer u. H. Schrader: Brennstoff-Chem. 2, 37 (1921); Entstehung und chemische Struktur der Kohle, 2. Aufl. Essen: W. Girardet 1922; H. Pringsheim u. W. Fuchs: Ber. 56, 2095 (1923); G. Stadnikoff: Die Chemie der Kohlen. Stuttgart: Ferdinand Enke 1931.

² W. Fuchs: Ztschr. angew. Chem. 41, 85 (1928); Brennstoff-Chem. 9, 153 (1928); P. Krassa: Angew. Chem. 45, 21 (1932). Weitere Literatur zur Frage der Entstehung der Kohlen s. S. 481/82.

³ Constam u. Schlaepfer: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 57, 1715 (1913).

Viscosität. Die Viscosität der Teere ist vor allem abhängig von der Entstehungstemperatur und der Ofenbauart und damit zusammenhängend von dem Gehalt an Pech und freiem Kohlenstoff.

Bemerkenswert ist der gegenüber Mineralölen starke Abfall der Viscosität der zähflüssigeren Teere mit steigender Temperatur.

Spez. Gew. Das spez. Gew. der Teere ist abhängig von der chemischen Natur ihrer Bestandteile, die ihrerseits wieder durch die bei ihrer Entstehung herrschende Temperatur und die Ofenbauart beeinflusst wird. Die Teere der Gasanstalten und Kokereien haben spez. Gew. von etwa 1,06—1,24 und enthalten vornehmlich aromatische Kohlenwasserstoffe. Dagegen enthalten die im Hochofenbetrieb, in den sog. Jameson-Koksöfen, bei dem in England zur Erzeugung rauchloser Kohlen ausgeführten Coalite- und Del Monte-Prozeß und bei der Tieftemperaturverkokung gewonnenen Teere in der Hauptsache aliphatische Kohlenwasserstoffe neben mehr oder weniger großen Mengen homologer Phenole; die spez. Gew. dieser Teere, welche sich nicht zu den gleichen Erzeugnissen wie normaler Gas- oder Kokereiteer verarbeiten lassen, liegen meistens unter 1,06.

Tabelle 122. Spez. Gew. verschiedener Teere¹.

Urteer	0,95—1,06	Kammerofenteer . . .	1,064—1,089
Hochofenteer . . .	0,954	Vertikalretortenteer .	1,057—1,123
Coaliteteer . . .	1,058—1,070	Schrägetortenteer . .	1,125—1,157
Wassergasteer . .	0,968—1,129	Kokereiteer	1,140—1,182
Ölgasteer	1,051—1,054	Horizontalretortenteer .	1,156—1,235

Tabelle 123. Elementarzusammensetzung verschiedener Teere².

Teerart	C	H	O + N	
	%	%	%	
Horizontalretortenteer aus Saarkohle	92,9	4,9	1,7	0,5
Schrägetortenteer	90,2	5,9	3,4	0,5
Vertikalretortenteer aus Ruhrkohle .	88,0	6,8	4,7	0,5
Wassergasteer aus galizischem Öl . .	93,0	5,5	0,7	0,8
Ölgasteer	92,2	6,3	1,1	0,4

Über die Zusammensetzung des Peches s. S. 572.

Bestandteile der Steinkohlenteere. Im Gas- und Kokereiteer und verwandten Teeren finden sich aromatische Kohlenwasserstoffe vom Benzol bis zum Anthracen und hochmolekularen Kohlenwasserstoffen komplizierter Ringstruktur, daneben schwere aromatische Öle, Hydroverbindungen und harzartige Stoffe von komplizierter Zusammensetzung, weiterhin Phenole und stickstoffhaltige Substanzen wie Amine, Pyridin- und Chinolinbasen, Nitrile, Carbazole usw., sowie Schwefelverbindungen wie Schwefelkohlenstoff, Thiophen, Thionaphthen, Diphenylensulfid usw.

¹ Constam u. Schlaepfer: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 57, 1661 (1913); Lunge-Köhler: Steinkohlenteer u. Ammoniak 1, 217 (1912); F. Fischer: Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle 2, 216 (1917); Watson Smith: Journ. Soc. chem. Ind. 3, 605 (1884).

² P. Schlaepfer: Journ. of Gas Lighting 118, 297 (1912).

Die Zahl der aus Steinkohlenteer isolierten oder mit Bestimmtheit darin nachgewiesenen Stoffe ist außerordentlich groß¹. Die nähere Zusammensetzung mancher seiner Hauptbestandteile, namentlich der schweren Öle und des Peches, ist noch sehr wenig erforscht.

Seine Farbe verdankt der Teer hauptsächlich suspendiertem rußartigem freiem Kohlenstoff und hochmolekularen harzartigen Kohlenwasserstoffen. Der freie Kohlenstoff entsteht durch Zersetzung der Gase und Teerdämpfe an den heißen Retorten- und Ofenwänden; während er, wenn im Übermaß vorhanden, den Wert des Teeres herabsetzt, besitzt er für gewisse technische Zwecke, z. B. im Straßenbau, in der Dachpappenindustrie und vor allem in der Kunstkohlenfabrikation technische Bedeutung.

Tabelle 124². Gehalt an unlöslichem Kohlenstoff usw.³ in verschiedenen Teeren.

Teerart	Freier Kohlenstoff %	Teerart	Freier Kohlenstoff %
Horizontalretortenteer .	9,3—27,6	Kokereiteer	2,2—10,3
Schrägrretortenteer . . .	10,0—19,3	Wassergasteer. . . .	0,0— 4,0
Vertikalretortenteer. . .	1,1— 5,7	Ölgasteer	0,0— 4,1
Kammerofenteer	2,3— 3,0		

IV. Verarbeitung des Rohteers.

In früheren Zeiten wurde roher Steinkohlenteer mannigfach als solcher verwendet. Heutzutage wird der Rohteer durchgehends unter Freifeuerdestillation aufgearbeitet und in eine große Reihe von Einzelerzeugnissen umgewandelt, die in der Bautechnik, der Industrie der Farben, Riechstoffe und Heilmittel, zu Heizzwecken, zur Herstellung von Desinfektionsmitteln und Kunstharzen, als Motorentreibmittel usw. Verwendung finden.

Einen ungefähren Überblick über Menge und Art der bei der Verarbeitung von Steinkohlenteer gewonnenen Erzeugnisse und Destillate gibt das Schema S. 556.

V. Kennzeichnung der verschiedenen Teersorten.

Die Qualität des Teeres ist durch die Fortschritte der Leuchtgas- und Kokereiindustrie, vor allem die Einführung der Vertikalretorten- und Kammeröfen, sowie die heiße Teerwäsche, sehr beeinflusst worden.

1. Gasteer schwankt je nach Gewinnung und Konstruktion der Retorten außerordentlich in seiner Zusammensetzung. Teere aus Horizontalretorten

¹ Lunge-Köhler: Steinkohlenteer, 5. Aufl., Bd. 1, S. 221f.; Kraemer und Spilker: Muspratt, 4. Aufl., Bd. 8, S. 75f. Die Phenole des Steinkohlenteers sind neuerdings eingehend von Horst Brückner untersucht worden. Ztschr. angew. Chem. 41, 1043, 1062 (1928).

² Constam u. Schlaepfer: l. c., S. 1662.

³ Es handelt sich hier, wie oben schon angedeutet und von J. M. Weiss: Journ. Ind. engin. Chem. 6, 279 (1914), näher gezeigt wurde, um ein Gemenge von rußartigem freiem Kohlenstoff und hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen. So fand Weiss in einem solchen mit zahlreichen Lösungsmitteln gereinigten Stoff neben 89,85% C noch 3,3% H, 4,23% N und O, 1,48% S und 1,34% Asche.

haben viel freien Kohlenstoff, hohes spez. Gew., hohe Viscosität, viel eingeschlossenes Wasser und liefern reichlich Naphthalin, viel Pech mit hohem Verkokungsrückstand, aber wenig Leicht- und Mittelöle. Teere aus Schrägretortenöfen liegen in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen jenen und den Teeren aus Vertikalretortenöfen und Kammeröfen. Diese Teere sind im Gegensatz zu denjenigen aus Horizontal- und Schrägretortenöfen nicht schwarz, sondern meist infolge ihres geringen Gehalts an freiem Kohlenstoff schwarzbraun. Sie sind spezifisch leichter und leichtflüssiger, was zugleich einen geringen Wassergehalt bedingt, und liefern am meisten Leicht- und Mittelöle, wenig Naphthalin und den geringsten Destillationsrückstand (Tab. 125).

Auch diese Zahlen zeigen die großen, durch die Ofenkonstruktion bedingten Verschiedenheiten der Teere. Kammerofenteere zeigen im allgemeinen die Eigenschaften der Vertikalofenteere, enthalten aber etwas mehr, 5—7%, freien Kohlenstoff.

Tabelle 125. Verschiedene Gasteere aus derselben Kohle¹.

Fraktion	Siedegrenzen °	Vertikal- öfen %	Schräg- öfen %
Wasser	—	5,7	10,4
Leichtöl	bis 100	8,9	1,0
„	100—170	1,2	1,6
Mittelöl	170—230	13,5	7,5
Schweröl	230—270	7,3	10,3
Anthracenöl . .	über 270	29,3	18,8
Pech	—	34,1	58,1

Tabelle 126. Verschiedene Teere aus derselben Kohle².

Bestandteile	Gasteer %	Kokereiteer %	Bestandteile	Gasteer %	Kokereiteer %
Wasser	2,9	2,2	Rohnaphthalin . .	7,4	6,7
Leichtöl bis 200° . .	4,0	3,4	Anthracenöl	17,4	27,3
Anilinbenzol	0,9	1,1	Reinanthracen . . .	0,6	0,7
Lösungsbenzol . . .	0,2	0,3	Pech	58,4	44,4
Kreosotöl	8,6	14,5	Freier Kohlenstoff .	15—25	5—8

2. Kokereiteer ist arm an leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen und meist dickflüssiger und spezifisch schwerer als Vertikal- und Kammerofenteere. Der Gehalt an freiem Kohlenstoff übersteigt nicht 10—12%, meistens beträgt er nur 2—6%.

Kokereiteere zeigen untereinander je nach Ofenbau und Natur der Steinkohle erhebliche Unterschiede.

Den Einfluß der Entgasungsart auf die Qualität des Teeres zeigt vorstehender Versuch (Tabelle 126), bei welchem dieselbe Kohle einmal in der Retorte einer

Tabelle 127. Zusammensetzung von Kokereiteeren des Ruhrgebiets im Durchschnitt einer längeren Betriebsperiode³.

Spez. Gew.	1,145—1,191	Anthracenöl	24,76%
Wasser . .	2,69%	Pech	56,44%
Leichtöl . .	1,38%	Verlust . .	1,34%
Mittelöl . .	3,46%		
Schweröl . .	9,93%		100,00%

Gasanstalt, das andere Mal im Ottoschen Koksofen verkokt wurde.

Man faßt den Kokereiteer als das Zersetzungsprodukt des primär entstehenden Urteers (s. dort) auf. Die gewöhnlich im Koksofen herrschende Temperatur von über 1000° bringt den sehr labilen Urteer, dessen Bildung schon gegen 500° fast beendet ist, weitgehend zum Zerfall, wobei die Koks- und Schamotteoberflächen katalytisch mitwirken⁴.

¹ Schäfer: Einrichtung und Betrieb eines Gaswerkes, S. 194. München 1909.

² Lunge-Köhler: 5. Aufl., Bd. 1, S. 172.

³ Lunge-Köhler: 5. Aufl., Bd. 1, S. 172.

⁴ Vgl. dazu A. Weindel: Brennstoff-Chem. 4, 321 (1923).

Tabelle 128. Zusammensetzung eines Hochhofenteeeres¹.

Bestandteile	%	Spez. Gew.
Wasser	32,3	1,007
Öl bis 230°	2,8	0,899
„ von 230—300°	7,1	0,971
„ von 300° bis zum Erstarren des Destillats	13,5	0,994
Weichparaffin	17,3	0,987
Koks	21,5	—
Verlust	5,5	—

Das Wasser ist stark ammoniakhaltig.

3. Hochhofenteer, eine Art Tieftemperaturteer, ist für Deutschland ohne Bedeutung, da er hier nicht erzeugt wird. Er enthält im Gegensatz zu Steinkohlenteer mehr saure Öle (Phenol, Kresol und besonders die höheren Homologen), wenig Benzol und aromatische Kohlenwasserstoffe, dagegen viel Paraffine und sehr viel Asche (Flugasche), die das aus ihm hergestellte Pech entwertet.

4. Wassergas- und Ölgasteer.

Der bei der Erzeugung von Wassergas bzw. carburiertem Wassergas erhaltene Teer ist dem bei der Leuchtgasbereitung gewonnenen ähnlich (s. S. 557); er ist öltartig, braun und enthält meist viel Wasser in emulsionsartiger Bindung, was seine Verarbeitung sehr erschwert.

Tabelle 129. Spez. Gew. und Zusammensetzung von Wassergasteeren².

¹⁵	0,968—1,129	Mittelöl bis 230°	6,0—23,0%
Wassergehalt . . .	0,0—36,6%	Schweröl bis 270°	11,2—24,5%
Freier Kohlenstoff	0,0— 4,0%	Schweröl bis 350°	19,3—51,3%
Naphthalin . . .	0,3—10,0%	Rückstand (Pech)	18,6—53,3%
Leichtöl bis 170°	1,0—12,0%		

Wegen seines Gehaltes an Paraffinen eignet sich Wassergasteer nicht zur Verarbeitung auf Zwischenprodukte für die Teerfarbenindustrie.

Teer aus carburiertem Wassergas enthält gewöhnlich nur Spuren von freiem Kohlenstoff und besteht im wesentlichen aus noch unzersetztem Gasöl sowie aromatischen Zersetzungsprodukten desselben.

Tabelle 130. Durchschnittliche Eigenschaften und Zusammensetzung von Ölgasteer.

Eigenschaften von Ölgasteer ³	d_{15}^4	1,051—1,069	Mittelöl bis 230°	11,0—16,0%
	Wassergehalt . . .	0,3 —10,3%	Schweröl bis 270°	11,0—19,0%
	Freier Kohlenstoff	0,0 — 4,1%	Anthracenöl	18,0—31,0%
	Naphthalin . . .	0,0 — 3,1%	bis 350°	31,5—37,0%
	Leichtöl bis 170°	2,5 —23,0%	Rückstand (Pech)	
		%		%
Zusammensetzung von Ölgasteer aus Gasöl der sächsisch-thüringischen Braunkohlenindustrie ⁴	Benzol	1,0	Naphthalin . . .	4,9
	Toluol	2,0	Rohanthracen . .	0,58
	Xylole	1,3	Phenole	0,3
	Verharzbare Öle bis 150°	1,0	Basen	Spuren
	Öl 150—200° . . .	1,5	Asphalt	22,0
	Öl 200—300° . . .	26,6	Freier Kohlenstoff	20,5
	Öl 300—360° . . .	12,6	Wasser (neutral)	4,0

¹ W. Smith: Journ. Soc. chem. Ind. 2, 495 (1883).

² Constam u. Schlaepfer: Ztschr. Ver. Dtsch. Ing. 57, 1664 (1913).

³ Constam u. Schlaepfer: ebenda 57, 1666 (1913).

⁴ Würth: Diss. München 1904; Lunge-Köhler: 5. Aufl., Bd. 1, S. 205.

Ölgasteer zeigt in bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit Steinkohlenteer, unterscheidet sich von diesem jedoch durch sein geringeres spez. Gew., größere Dünflüssigkeit und das nahezu gänzliche Fehlen phenolartiger und basischer Substanzen.

Alle Bestandteile des normalen Steinkohlenteers, mit Ausnahme von CS_2 und Acridin, konnten in dem Braunkohlen-ölgasteer (Tab. 130) nachgewiesen werden.

5. Urteer (Tieftemperaturteer, Steinkohlenschwelter)¹. Urteer wird durch Verkokung oder Vergasung der Steinkohle bei niedrigen Temperaturen erhalten und unterscheidet sich durch seinen außerordentlich hohen Gehalt an Phenolen, aliphatischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffen und durch das Zurücktreten rein aromatischer Kohlenwasserstoffe von allen bei den üblichen höheren Temperaturen gewonnenen Teeren (vgl. aber Hochofenteer). E. Börnstein² erhielt in seinen grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete durch Verkokung von Steinkohlen bei Temperaturen bis zu 450° Teere vom spez. Gew. meistens < 1. Diese enthielten reichlich indifferente Leichtöle, wenig Benzole, sehr wenig Anthracen und Naphthalin, keine Thiophene, aber 1,7 % Hartparaffine.

In einem Falle³ wurden zwar die zwischen 75 und 200° siedenden Teile eines Urteers als überwiegend rein aromatische Kohlenwasserstoffe erkannt, indessen konnte von anderer Seite⁴ in einem aus der gleichen Kohle, aber in kleinerem Maßstab gewonnenen Urteer Benzol nur in Spuren nachgewiesen werden. Diese Unterschiede dürften auf Verschiedenheiten in den Verkokungstemperaturen zurückzuführen sein, wie auch schon früher Tieftemperaturteere zwar reichliche Mengen hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe, aber nicht Benzol und dessen Homologe zeigten⁵, während höhere Schweltemperatur den Gehalt an einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen erheblich steigern kann⁶.

Der Phenolgehalt des Urteers steht in gewisser Beziehung zur Teerausbeute. Steinkohlen beliebiger Herkunft mit 10—12% Teerausbeute geben 35—50% Phenole im Urteer. Kohlen mit 8—10% Teerausbeute liefern Urteer mit 25—35% Phenolen. Der Teer aus westfälischer Fettkohle mit 3—5½% Teerausbeute enthält 15—25% Phenole. Sinkt bei der Ruhrfettkohle der untersten Schichten die Teerausbeute auf 1½%, so wird der Phenolgehalt verschwindend klein.

Nur die braunkohleähnlichen Cannelkohlen liefern trotz hoher Teerausbeute einen Urteer, der arm an Phenolen und reich an Paraffin ist.

F. Fischer und W. Gluud⁷ gewannen Urteer in rotierender eiserner Trommel und führten dabei die Teerdämpfe durch Einblasen von Wasserdampf rasch fort. In der Technik läßt man durch Einbauten im Generator die sich bildenden heißen Teerdämpfe die noch nicht verkokte Kohle

¹ R. Heinze: Entwicklung und Stand der Schwelindustrie in Deutschland, Chem. Fabr. 2, 253 (1929).

² E. Börnstein: Journ. Gasbel. 49, 627, 667 (1906).

³ Schütz: Ber. 56, 162 (1923); Schütz, Buschmann u. Wißbach: ebenda 56, 869 (1923).

⁴ H. Broche: ebenda 56, 1787 (1923); F. Fischer: ebenda 56, 1791 (1923); Brennstoff-Chem. 4, 50 (1923); vgl. auch F. Frank: Ztschr. angew. Chem. 36, 217 (1923).

⁵ A. Pictet u. Bouvier: Ber. 46, 3342 (1913); 48, 926 (1915); Pictet u. Kaiser: Chem.-Ztg. 40, 211 (1916); Wheeler u. Mitarbeiter, insbesondere Burgess: Journ. chem. Soc. London 97, 1917 (1910); 99, 649 (1911); 103, 1704, 1715 (1913); 104, 131, 140 (1913); 105, 2562 (1914).

⁶ F. Fischer: l. c.

⁷ F. Fischer u. W. Gluud: Ber. 50, 111 (1917); s. auch Gesamm. Abhandl. Kenntn. Kohle 3, 1, 248, 270 (1918); 4, 1 (1919).

nur umspülen (nicht durchstreichen) und führt die heißen Generatorgase und die von der verkokenden Kohle abgegebenen Schwelgase voneinander getrennt fort. Oder man benutzt große Drehtrommelöfen und bläst während der Entgasung, um den Urteer vor Zersetzung zu schützen, überhitzten Wasserdampf ein¹.

Die Vorgänge im Generator und die Urteerbildung werden wie folgt erklärt²:

Bei 100° beginnt die Abspaltung von physikalisch gebundenem Wasser; in manchen Fällen, z. B. bei nasser Rohbraunkohle mit zum Teil kolloidal gebundenem Wasser, entweichen aber die letzten Reste Wasser erst bei 250° und darüber. Die chemischen Vorgänge beginnen bei 150—200°; bei 250—300° erfolgt die Gasbildung, wobei zuerst CO₂, CH₄, schwere Kohlenwasserstoffe, H₂ und CO entstehen. Die Hauptmenge des Urteers entsteht bei 350—460°, unter Zunahme der Methan- und Wasserstoffmengen. Flüchtige Schwefelverbindungen bilden sich zwischen 300 und 350°. Die Urgase enthalten unterhalb 450° hauptsächlich Methan, Äthan, Propan und Butan. Über 700° tritt starke Wasserstoffentwicklung auf. Die Arbeitstemperaturen der Schwel- und Entgasungsprozesse liegen für die Drehtrommel bei 450—500°, für Rollschwelöfen bei 400—900°, für Generatoren verschiedenster Bauart bei 500—600°.

Bei 550° liegt das Optimum der Bildung von Olefinen, die bei 750° nicht mehr entstehen und bei höherer Temperatur in aromatische Verbindungen verwandelt werden. Bei 750° treten Naphthene auf, die unter Wasserstoffentwicklung in aromatische Substanzen übergehen, wobei auch intramolekulare Ringschlüsse stattfinden³.

Aus den festen Anteilen des Urteers hat Gluud die lückenlose Reihe der Paraffine C₂₄H₅₀ bis C₂₉H₆₀ abgeschieden.

Vom Erdöl unterscheidet sich Urteer durch hohen Phenolgehalt.

Die labile Natur des Urteers geht am deutlichsten daraus hervor, daß er bei der Destillation bereits chemische Veränderungen erleidet und die Destillationsprodukte, teilweise wenigstens, erst bei der Destillation gebildet werden⁴.

So tritt bei Destillation unter Atmosphärendruck in geschlossener Apparatur bei 275° langsame Gasentwicklung ein, die bis 330—340° an Stärke zunimmt, um dann wieder abzufallen. Durchschnittlich wurden aus 1 kg technischem Generator-Urteer etwa 16 l Gas erhalten, das stark nach H₂S roch und neben wenig CO₂ und benzinartigen Kohlenwasserstoffen Methan, dessen Homologe und ungesättigte Kohlenwasserstoffe Äthylen, Propylen, Butylen, Butadien enthielt, die durch Zersetzung von Urteer entstehen.

Dies erklärt auch, daß je nach den Destillationsbedingungen (Anwendung von Vakuum, Wasserdampf oder beiden) wiederum verschiedenartige Destillationsprodukte erhalten werden (s. Tab. 131, S. 561)⁵.

Es werden mithin außer wertvollem Benzin und Brennöl usw. durch überhitzten Dampf größere Mengen Schmieröl und Paraffin gewonnen als bei gewöhnlicher Destillation.

Unterscheidung von normalem Steinkohlenteer und Steinkohlenurteer nach F. Fischer⁶.

Gewöhnlicher Steinkohlenteer aus Gasanstalten und Kokereien enthält in der Regel Naphthalin, Urteer aber in erheblicher Menge (s. S. 559) nur,

¹ Roser: Stahl u. Eisen 40, 741 (1920).

² A. Faber: Ztschr. angew. Chem. 36, 11 (1923).

³ D. F. Jones: Journ. Soc. chem. Ind. 36, 3 (1917); Ztschr. angew. Chem. 30, 361 (1917).

⁴ A. Weindel: l. c.

⁵ F. Fischer: Über die Mineralölgewinnung bei der Destillation und Vergasung der Kohlen, S. 17/18. Berlin: Gebr. Bornträger 1918.

⁶ F. Fischer: Ztschr. angew. Chem. 32, 337 (1919).

Tabelle 131. Aufarbeitung des Urteers durch verschiedenartige Destillation und chemische Behandlung.

Destillationsart	Erhaltene Produkte	% des Teeres	Siedegrenzen °
Gewöhnliche Destillation	Teerbenzin	5,0	—150
	Solaröl	5,5	150—220
	Putzöl	1,0	220—250
	Gasöl	8,8	250—300
	Neutrales Schmieröl	6,0	300—325
	Paraffin	0,5	—
	Pech	37,0	—
	Phenole	24,0	200—325
Destillation mit überhitztem Dampf	Kohlen- wasser- stoffe	Teerbenzin (bis 200°) . . .	10,0
		Brennöl (bis 300°) . . .	12,5
		Schmieröl	15,0
		Paraffin	1,5
		Neutrale Harze	10,0
	Phenole	Carbolsäure	0,06
		Kresole (hauptsächlich Meta-) . . .	1,2
		Brenzcatechin	0,2
		Andere Phenole	33,0
		Saure Harze	10,0
	Basen	1,0	

wenn weitergehende Erhitzung stattgefunden hat, so daß bei Naphthalinbefund noch weiter zu prüfen ist, ob Urteer oder normaler Teer vorliegt.

a) Prüfung auf Naphthalin.

200 ccm Teer werden in einem 1½-l-Rundkolben mit einem nicht zu starken Wasserdampfstrom von 100° C durch einen möglichst langen, gut gekühlten Liebigkühler destilliert. Man sammelt zweckmäßig getrennt voneinander dreimal je etwa 250 ccm wässriges Destillat. Alle drei Destillate tragen über dem Wasser eine mehr oder minder große Ölschicht. Erstarrt die Ölschicht eines der Destillate zu einer krystallinen Masse, so ist zweifellos Naphthalin vorhanden, und die Destillation kann abgebrochen werden. Bei Teeren, die nur geringe Mengen Naphthalin enthalten, zeigen sich die Naphthalinkristalle erst im letzten der drei Destillationsgefäße, unter Umständen auch erst beim Stehen derselben im Eisschrank. Das Auftreten der Naphthalinkristalle¹ zeigt untrüglich, daß der Teer zu hoher Temperatur ausgesetzt war. Nicht überhitzter Urteer liefert bei der beschriebenen Wasserdampfdestillation nur ölige Destillate, die auch beim längeren Stehen in Eis keinerlei Krystallausscheidungen zeigen. Die Probe gestattet es natürlich auch, festzustellen, ob dem Urteer etwa gewöhnlicher Teer oder andere Teere, die Naphthalin enthalten, zugesetzt wurden.

b) Prüfung der neutralen Bestandteile bei Abwesenheit von Naphthalin.

200 ccm Teer werden mit 300 ccm Petroläther (Kp. 30—65°) geschüttelt. Die vom Unlöslichen abgeessene Lösung wird durch zweimaliges Ausschütteln mit 20%iger Natronlauge entphenoliert, mit Wasser gewaschen und vom Petroläther durch Abdestillieren auf dem Wasserbad befreit. Der Rückstand wird destilliert und das Destillat von 200—300° besonders aufgefangen. Es hat bei Urteer $d_{20} < 0,95$, bei gewöhnlichem Teer nahe bei 1 oder darüber. Der über 300° siedende Rückstand der Destillation ist bei Urteeren infolge von Paraffinabscheidung salbenartig, in Petroläther oder Äthyläther völlig löslich und hat $d_{50} < 1$. Bei Gas- und Koksofenteeren ist der Rückstand in kaltem Petroläther oder Äthyläther nicht mehr völlig löslich und hat $d_{50} > 1$.

¹ Im Zweifelsfall durch Schmelzpunkt oder als Pikrat zu identifizieren.

c) Nachweis viscoser Schmieröle

erfolgt nach Abtreibung der leichten Öle mit Wasserdampf durch Schütteln des Rückstandes mit dem 2—3fachen Volumen Ligroin (Kp. 90—100°)¹. Es scheiden sich saure und harzartige Stoffe ab. Die abfiltrierte Lösung wird durch Ausschütteln mit Alkali, Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Wasser von sauren und basischen Stoffen befreit. Nach Vertreiben des Ligroins, zuletzt im Vakuum bei 100°, enthält der Rückstand das viscosc Öl, meist im Gemisch mit Paraffin. Letzteres kann bei —10° durch Aceton entfernt werden (s. S. 536).

VI. Physiologische Eigenschaften der Teerprodukte.

In Brikettfabriken, die Pech als Bindemittel für Steinkohle verwenden, stellen sich bisweilen Hautausschläge und Augenkrankheiten (Teerkrätze) ein. Auch krebsartige Erkrankungen (Schornsteinfegerkrebs) sollen dadurch hervorgerufen werden².

Nach neueren Untersuchungen kommen für diese Wirkungen vor allem die höchst siedenden Anteile des Steinkohlenteeres in Betracht. Um welche Einzelstoffe es sich hier handelt, ist nicht bekannt. Durch Sauberkeit und durch Einfetten mit Vaseline kann man sich dagegen schützen. Blonde Personen sind meist empfindlicher gegen die Einwirkung von Pechstaub und Anthracenöl als brünette.

VII. Technische Analyse des Rohteers.

1. Spezifisches Gewicht.

Zur Entfernung mechanisch beigemengten Wassers stellt man den Teer in einem großen bedeckten Becherglas 24 h lang in warmes Wasser (nicht über 50°) und entfernt dann bei Teer von $d_{15} > 1$ das an der Oberfläche angesammelte Wasser durch Abgießen sowie Betupfen mit Filtrierpapier. Ist $d < 1$, so muß der von dem abgesetzten Wasser abgetrennte Teer noch durch Schütteln mit CaCl_2 und Warmlfiltrieren von den letzten Wasserresten befreit werden. Das spez. Gew. des wasserfreien Teeres bestimmt man im Lungeschen Wägeglaßchen³ (Abb. 181), dessen Glasstopfen eine 2 mm weite Kerbe besitzt.

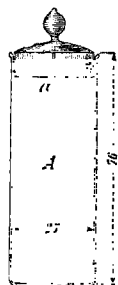


Abb. 181.
Wägeglaßchen
nach Lunge.

Das Gläschen wird in üblicher Weise mit Wasser von 25° ausgewogen, dann getrocknet, zu etwa $\frac{2}{3}$ mit Teer gefüllt und zur Entfernung der Luftblasen $\frac{1}{2}$ —1 h offen in warmes Wasser gestellt. (Pech- und Asphaltbitumina, für welche man das Wägeglaßchen gleichfalls benutzt, werden hierzu auf 75—100° über ihren Erweichungspunkt erhitzt.) Nach dem Erkalten wägt man das Glas mit dem Teer, füllt dann mit Wasser von 25° auf, temperiert das Ganze auf 25°, setzt den Stopfen auf, entfernt das heraus tretende Wasser und wägt abermals. Wiegt das mit Luft gefüllte Gläschen (samt Stopfen) a g, das mit Wasser gefüllte b g, das mit Teer teilweise gefüllte c g und das mit Teer und Wasser gefüllte d g, so wird

$$d_{25}^{25} = \frac{c - a}{(b + c) - (a + d)}.$$

Bei Teeren, Pechen und Bitumina ist eine Umrechnung auf Wasser von 4°, sowie eine Korrektur für Luftauftrieb (s. S. 1—3) nicht üblich.

¹ F. Fischer: l. c.

² Gremp: Braunkohlen- u. Brikettindustrie 1919, 144; Bodmar: Chem.-Ztg. 46, 699 (1922).

³ Lunge: Ztschr. angew. Chem. 7, 449 (1894).

2. Freier Kohlenstoff und unlösliche Kohlenstoffverbindungen.

Von der Höhe des Kohlenstoffgehaltes hängt nicht nur die Leichtigkeit der Destillation des Teers und die Ausbeute an Pech, sondern auch die Qualität des letzteren in bezug auf Aussehen (glänzend oder matt, s. S. 571), Bindekraft usw. ab. Nach Nellensteyn¹ handelt es sich bei dem sog. „freien Kohlenstoff“ zum Teil um kolloid gelösten Kohlenstoff, welcher aus der Lösung durch Verdünnungsmittel von geringer Oberflächenspannung ausgeflockt wird. Die bei der Analyse gefundene Menge ist daher je nach der Art des benutzten Verdünnungsmittels verschieden, am niedrigsten bei Anwendung von Anilin + Pyridin.

a) Methode Kraemer-Spilker².

Man erwärmt im Schälchen 1 g Teer mit 5 ccm Anilin $\frac{1}{2}$ h auf dem siedenden Wasserbade und gießt die dünnflüssige Masse auf einen Tonteller von 65 mm Ø, welcher die löslichen Bestandteile des Teers samt dem Anilin aufsaugt und den ungelösten, freien Kohlenstoff als blättrige Masse zurückläßt. Der Rückstand im Schälchen wird mit 2 ccm Pyridin nachgespült, welches gleichzeitig das schwerflüchtige Anilin aus dem Kohlenstoffkuchen entfernt. Nach Einziehen des Pyridins wird der Tonteller bei 120—150° getrocknet. Der sog. freie Kohlenstoff wird dann mittels eines kleinen Holzspatels auf ein tariertes Uhrglas gebracht und gewogen.

b) Bestimmung in Straßenteer³.

2 g Teer werden mit 50 ccm kaltem Krystallbenzol im Erlenmeyerkolben gemischt. Nach Niederfallen des freien Kohlenstoffs wird die Benzollösung vorsichtig auf ein gewogenes Weißbandfilter (12 $\frac{1}{2}$ cm Ø) dekantiert. Der unlösliche, auf das Filter gebrachte Kohlenstoff wird mit 500 ccm heißem Krystallbenzol nachgewaschen; insgesamt sind mindestens 600 ccm Benzol zu benutzen. Das Filter mit Niederschlag wird bei 110° getrocknet und gewogen.

c) Nach Hodurek⁴. Dieser bestimmt außer dem eigentlichen „freien Kohlenstoff“ „CI“ noch die harzartigen Stoffe „CII“, welche zusammen mit ersterem beim Zusatz bestimmter Lösungsmittel ausfallen. CII ist schmelzbar und zeigt beim Wiederfestwerden große Bindekraft, für Brikettierungszwecke ist deshalb auch die Kenntnis des Gehalts an CII wichtig.

5 g Rohteer werden mit 200 ccm Benzol zum Kochen erhitzt; die Lösung wird durch ein getrocknetes gewogenes Filter gegeben; der Filtrerrückstand, mit 100 ccm heißem Benzol nachgewaschen, getrocknet und gewogen, ist gleich CI + CII. 5 g filtrierter Teer (auf dem Filter bleibt CI), in gleicher Weise mit 200 ccm Benzol behandelt und filtriert, geben als Filtrerrückstand CII. Die Differenz: (CI + CII) — CII ergibt den freien Kohlenstoff CI.

3. Wassergehalt.

Bei Gas- und Kokereiteeren werden in der Regel 5% Wassergehalt zugelassen. Qualitativen Wassernachweis s. S. 116, quantitative Bestimmung S. 117. Bei Teeren und Teerprodukten ist zur Destillation kein Benzin, sondern nur Xylol oder ein leichtes Steinkohlenteeröl⁵ zu empfehlen.

¹ Vgl. S. 406/07, sowie Berl-Lunge: Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 4, S. 251. Berlin: Julius Springer 1933.

² Muspratt: 4. Aufl., Bd. 8, S. 75f.; s. auch „Glückauf“ 1906. Heft 15.

³ Merkblatt für Oberflächenteerungen der Studiengesellschaft für Automobilstraßenbau. DIN-Vorschriften 1995, 1996.

⁴ Hodurek: Mitt. Inst. f. Kohlevergasung Wien 1, 9, 19, 28 (1919).

⁵ Nach Vorschrift der A.S.T.M. z. B. ein Leichtöl, das zu 98% zwischen 120 und 250° C siedet.

4. Destillationsprobe, Rohnaphthalin- und -anthracen-Bestimmung.

Die Probedestillation wird im Fabrikbetrieb nach Kraemer und Spilker in einer gußeisernen Blase von 8 l Füllraum mit 5 kg Teer vorgenommen. Die Fraktionen werden wie im Großen abgenommen:

Wasser und Leichtöl bis 170°, Mittelöl bis 230°, Schweröl bis 270°, Anthracenöl bis zum Schluß der Destillation, wobei das Rückstandspech 60—75° Erweichungspunkt haben soll.

Im Mittelöl und Schweröl wird das Rohnaphthalin bestimmt, indem man die Öle mehrere Tage stehen oder abkühlen läßt und das abgeschiedene Naphthalin in einer Spindelpresse zwischen Fließpapier abpreßt. Das aus beiden Fraktionen erhaltene Naphthalin wird zusammen als Rohnaphthalin in Rechnung gestellt (s. auch S. 566).

Das Anthracenöl läßt man 3—4 Tage stehen, da das Anthracen nur langsam auskristallisiert. Das Rohanthracen wird auf Leinwand abfiltriert, kalt gepreßt, auf porösem Tonteller auf 30—40° erwärmt, abermals gepreßt und gewogen.

Die Probedestillation des Teers gibt hiernach Aufschluß über Gehalt an 1. Wasser und Leichtöl, 2. Mittelöl, 3. Schweröl, 4. Rohnaphthalin, 5. Anthracenöl, 6. Rohanthracen, 7. Pech.

VIII. Zwischenprodukte der Teerdestillation.

Im Verlauf der Teerverarbeitung werden außer den obengenannten Ölen noch Carbolöl und Naphthalinöl gewonnen, so daß folgende Zwischenprodukte zu prüfen sind:

1. Leichtöl.

Leichtöl ist gelb bis dunkelbraun, leicht beweglich, riecht unangenehm nach Schwefelverbindungen, Rohnaphthalin und Phenolen und hat $d_{15} = 0,910$ —0,950; Siedebeginn gewöhnlich 80—90°, 30—50 % bis 120° (Grenze der Anilinbenzole), 50—80 % bis 160° (Grenze für die Xylole), Rest bis zu 90 % zwischen 170 und 230°. Wegen seines Ammoniakgehalts reagiert der wässrige Auszug des Öles alkalisch. Leichtöl aus Kokereiteer enthält häufig noch höher siedende Anteile.

Nach Kraemer und Spilker enthält Leichtöl 5—15 % Phenole, 1—3 % Pyridinbasen, etwa 0,1 % CS_2 , Thiophen und andere Schwefelkörper, 0,2—0,3 % Nitrile, 1—1,5 % Aceton, Cumaron, als Rest Kohlenwasserstoffe. Diese enthalten 3—5 % Olefine, 0,5—1 % Paraffine, 1—1,5 % ungesättigte (Brom addierende) und gesättigte cyclische und mehr als 80 % aromatische Kohlenwasserstoffe.

Durch wiederholte Destillation, die bis zum Beginn starker Naphthalinausscheidung getrieben wird, wird das Leichtöl in der Technik in 1. Leichtbenzol $d < 0,89$, 2. Schwerbenzol $d < 0,95$, 3. Carbolöl $d < 1,00$ zerlegt. Die Menge der einzelnen Fraktionen ist für die Art der Verarbeitung des Materials maßgebend. Der Rückstand wird mit dem rohen Mittelöl, das Carbolöl mit der gleichen Fraktion aus Mittelöl vereinigt und weiter verarbeitet (s. diese).

Untersuchung des Leichtöles.

a) Siedegrenzen.

100 ccm Öl werden in dem kleinen kupfernen Destillationsapparat (s. S. 575) von 10 zu 10° fraktioniert, bis 95° übergegangen sind. Bis 120° werden die Fraktionen vereint auf spez. Gew. geprüft, das bei gutem Leichtöl 0,880/885 betragen soll; geringeres Gewicht läßt auf Gehalt an Paraffinen schließen. Die Fraktionen über 180° scheiden schon bei Zimmertemperatur Naphthalin aus, dessen Menge nach Abpressen zwischen Filtrierpapier oder Absaugen auf Tonteller ermittelt wird.

b) Prüfung auf saure Öle.

100 ccm Öl werden mit 100 ccm 9%iger Natronlauge ($d = 1,1$) geschüttelt. Je 1 ccm Zunahme der Laugenschicht wird mit 1% als saures Öl in Rechnung gestellt. Zur genaueren Bestimmung wird die Lauge vom Öl getrennt, auf dem Wasserbad eingedampft, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt, nach dem Erkalten mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz ausgesalzen. Das Volumen der ausgeschiedenen Phenole in ccm ergibt den Phenolgehalt in Vol.-%.

Für Öle mit mehr als 20% sauren Ölen werden für je 10% des zu erwartenden Gehaltes an sauren Ölen 50 ccm der oben genannten Natronlauge angewandt.

c) Basengehalt.

α) Ungefähre volumetrische Bestimmung. Das mit Natronlauge nach b) ausgeschüttelte Öl wird mit 30 ccm 20%iger Schwefelsäure geschüttelt; deren Volumenzunahme soll einen annähernden Maßstab für den Gehalt an Basen im Leichtöl geben.

β) Gravimetrische Bestimmung der Pyridinbasen. Die mit Schwefelsäure ausgezogenen Basen werden vorsichtig mit 37%iger Natronlauge ($d = 1,4$) in großem Überschuß in Freiheit gesetzt. Man destilliert dann ab, bis das Destillat keinen Pyridingeruch mehr zeigt und etwa 50 ccm beträgt. Es wird mit absolutem Alkohol auf 200 ccm aufgefüllt; 10 ccm davon werden mit 50 ccm absolutem Alkohol und etwa 2 ccm einer gesättigten wässrigen CdCl_2 -Lösung versetzt. Nach 24std. Stehen werden die abgeschiedenen weißen Krystalle des Doppelsalzes auf einem gewogenen Filter abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen. 100 Teile des Doppelsalzes von der Formel $\text{CdCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ entsprechen 46 Teilen Pyridinbasen¹ (vgl. auch S. 486).

γ) Titrimetrische Bestimmung der Pyridinbasen. Die wenigstens 90%ig alkoholische Lösung wird mit eingestellter alkoholischer CdCl_2 -Lösung gefällt und der Überschuß des Fällungsmittels nach Filtration des Niederschlages mit 0,1-n AgNO_3 zurücktitriert².

2. Mittelöl.

Das Mittelöl ist bei gewöhnlicher Temperatur infolge ausgeschiedenen Naphthalins fest oder breiig, gelb bis bräunlich gefärbt, bei 40° flüssig; $d_{15} =$ etwa 1,02; bis 260° sollen wenigstens 90% sieden. Das vom Naphthalin abgepreßte Öl soll bis 250° sieden und $d_{15} = 0,99-1,01$ haben. Mittelöl enthält bis 40% Naphthalin, 15–30% Phenole, ferner Methylnaphthaline sowie 5% basische Stoffe (Pyridin, Chinolin, Chinadin). Das Naphthalin soll zwischen 210 und 220° sieden.

Die Mittelöle aus Gas- und Kokereiteer differieren wie die entsprechenden Leichtöle oft stark in der Zusammensetzung, z. B. enthielt Mittelöl aus Gasteer bis 50% Naphthalin neben etwa 25% sauren Ölen, solches aus Kokereiteer dagegen nur bis 43% Naphthalin und bis 13% saure Öle³.

Die auffallende Erscheinung, daß Pyridin trotz seines niedrigen Siedepunktes von 115,¹⁰ sich reichlich in dem verhältnismäßig hoch siedenden Mittelöl findet, erklärt sich dadurch, daß es sich mit Phenolen verbindet und diese Verbindungen erst bei 180–190° sieden.

Eine Spaltung dieser Verbindungen findet erst beim Behandeln der Öle mit Natronlauge statt, welche auch die freien Phenole bindet. Deshalb werden in der Technik die Basen erst mit verdünnter Schwefelsäure ausgezogen, nachdem die Phenole mit Lauge entfernt wurden.

¹ W. Lang: Ber. **21**, 1584 (1888); S. Kragen: Monatsh. Chem. **37**, 391 (1916).

² G. Malatesta u. A. Germain: Boll. chim. farmac. **53**, 225 (1914); C. **1914**, II, 952.

³ Rispler: Chem.-Ztg. **34**, 546 (1910).

Das Mittelöl wird in der Technik auf folgende Fraktionen verarbeitet:

1. Rohbenzol, bis zum Siedepunkt 165° oder $d_{15} 1,0$; wird mit der entsprechenden Leichtölfraction vermischt und verarbeitet.
2. Carbolöl, bis $d_{15} 1,005$ oder bis zum Siedepunkt 195° . Etwa 20%.
3. Naphthalinöl, bis zum Siedepunkt 220° oder $d_{15} 1,025$. Etwa 30%.
4. Rückstand = Schweröl, etwa 50%.

Fraktion 3 entspricht im wesentlichen der Fraktion 1 des Schweröls (s. dieses) und wird in der Technik wie diese verarbeitet. Der Rückstand 4 geht ins Schweröl 4.

Je nach der Reinheit des rohen Mittelöls wird es in der Technik ohne weiteres oder nach vorhergehender Abscheidung des Naphthalins durch Auskühlen destilliert.

Untersuchung des Mittelöles.

a) Naphthalinbestimmung.

α) Durch Abpressen.

Etwa 0,5–2,0 kg des vorher verflüssigten und gleichmäßig gemischten Mittelöls überläßt man unter öfterem Umrühren 24 h der Krystallisation. Das ausgeschiedene Naphthalin wird abgesaugt, durch Pressen zwischen Leinwand oder Filtrierpapier von Ölresten befreit und gewogen.

β) Pikrinsäure-Verfahren.

Das leichtflüchtige Naphthalin wird durch Einleiten eines Luftstroms aus dem erwärmten Teeröl (0,5–1 g) heraussublimiert und das Sublimat in 150 oder

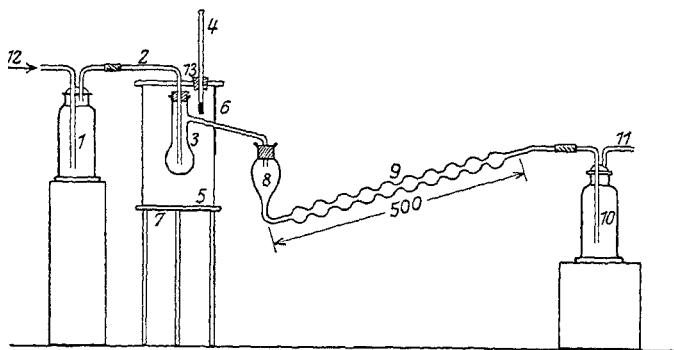


Abb. 182. Apparatur zur Bestimmung des Naphthalingehalts nach Glaser. 1 Waschflasche mit Kalilauge, 2 Luftleitungsrohr, 3 Destillierkolben (20–30 ccm Inhalt), 4 Badthermometer, 5 Luftbad, 6 Abzugsrohr, 7 Dreifuß, 8–9 Zehnkugelrohr mit Pikrinsäurelösung, 10 Sicherheitsflasche mit Wasser, 11 Anschluß zur Saugpumpe, 12 Lufteintritt.

200 ccm eingestellter gesättigter wässriger Pikrinsäurelösung aufgefangen¹ (s. Abb. 182). Das gebildete, in der gesättigten Pikrinsäurelösung praktisch unlösliche Naphthalinpikrat wird abfiltriert und in einem aliquoten Teil des Filtrats die unverbrauchte Pikrinsäure mit 0,1-n Natronlauge zurücktitriert (Indicator Phenolphthalein).

¹ F. W. Küster: Ber. 27, 1101 (1894); E. Glaser: Mitt. Inst. f. Kohlevergasung Wien 2, 1 (1920); Mezger, Hofsäß, Herrmann: Gas- u. Wasserfach 64, 413, 722 (1921). Vgl. hierzu auch P. Schlaepfer u. R. Flachs: Beitrag zur Bestimmung des Naphthalins in festen, flüssigen und gasförmigen Kohledestillationsprodukten, Monats-Bulletin des Schweizer Vereins von Gas- und Wasserfachmännern 1928, Nr. 8, 9, 10 u. 11.

Quantitativ ist auch dieses Verfahren nicht, da andere Kohlenwasserstoffe, wie die Methylnaphthaline und Acenaphthen, zum Teil mit übergehen. Jedenfalls ist der Schmelzpunkt des Naphthalinpikrats und des daraus mit Ammoniak freigemachten Naphthalins nachzuprüfen.

b) Phenol- und Basengehalt

wird wie beim Leichtöl bestimmt.

3. Carbolöl.

Das Carbolöl, $d_{15} = 1,00-1,005$, ist bei Zimmertemperatur breiartig, siedet von $160-250^{\circ}$, enthält 25–40 % Phenole, etwa ebensoviel Naphthalin und 7 % Basen.

Phenolbestimmung. Die durch Ausschütteln von mindestens 500 ccm Carbolöl mit 9%iger Natronlauge ($d = 1,1$) erhaltene alkalische Lösung wird im Dampfstrom auf dem Sandbad abgeblasen, bis das Destillat klar und annähernd geruchlos ist. Man fällt die Phenole durch CO_2 oder verdünnte H_2SO_4 unter Zusatz von gesättigter Kochsalzlösung, wäscht einmal mit Wasser und trennt sorgfältig von diesem. Das Produkt ist auf Wassergehalt, Erstarrungspunkt und Klarlöslichkeit zu prüfen¹. Diese 3 Bestimmungen werden in deutschen Fabriken in einer Operation nach einer englischen Methode von Lowe² ausgeführt: Man destilliert 100 ccm Rohphenol im Fraktionierkolben (mit Thermometer), dessen Abzugsrohr mit einem 50 cm langen, 1 cm weiten Kühlrohr verbunden ist, unter Vorlage eines 2-Liter-Kolbens, in dessen Bauch das Kühlrohr zwecks Vermeidung der Abkühlung hineinragt, und erwärmt das Rohr und den Kolbenhals an den Stellen, an denen sich Wasser kondensiert hat, mit besonderer Flamme. In dem Augenblick, wo sich kein Wasser mehr im Kühlrohr zeigt, tauscht man dieses gegen ein trockenes aus, gibt den Inhalt der Vorlage in einen Meßzylinder von 25 ccm Inhalt, in dem der Stand des unter dem Wasser angesammelten Öles 7–8 ccm betragen wird, und destilliert weiter, bis genau 10 ccm Öl übergegangen sind. Erfahrungsgemäß besteht dieses Öl je zur Hälfte aus Wasser und Carbonsäure. Nun legt man einen 100-ccm-Meßzylinder vor und destilliert langsam, bis weitere 62,5 ccm aufgefangen sind. (Der Rückstand kommt für die Fabrikation von Phenolen und Kresolen nicht in Betracht.) Die Vorlage kühlt man mit Eis unter die mutmaßliche Erstarrungstemperatur ab. Man führt an einem in $0,1^{\circ}$ eingeteilten Thermometer (Skala + 10 bis + 40°) ein Phenolkryställchen in die Masse ein und rührt um, wodurch die Masse krystallisiert. Während des Erstarrens steigt die Temperatur. Der höchste Punkt, bis zu welchem diese steigt, ist der Erstarrungspunkt, bei gutem Rohphenol zwischen $15,5$ und 24° . Zum Vergleich dienen Gemische von verschiedenem Gehalt an reiner krystallisierter Carbonsäure und Kresol.

R. M. Chapin³ gibt ein colorimetrisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung von Carbonsäure bei Gegenwart anderer Phenole an, welches darauf beruht, daß Carbonsäure mit Millons Reagens (S. 425) eine kräftige Rottfärbung gibt, während alle anderen ein- oder mehrwertigen Phenole gelbe oder grünliche Farbtöne liefern.

4. Schweröl.

Schweröl, halbfüssige Masse, $d_{15} = 1,04$, zumeist zwischen 200 und 300° siedend, enthält 14–20 % Naphthalin, Dimethylnaphthalin⁴, Acenaphthen, Fluoren, Diphenylenoxyd, Phenanthren und ähnliche Kohlenwasserstoffe, 8–10 % saure Öle (Kresole und Homologe), 6 % hochsiedende Pyridin- und Chinolinbasen und 70 % flüssige Kohlenwasserstoffe unbekannter Konstitution.

¹ Vgl. Lunge-Berl: 7. Aufl., Bd. 3, S. 215.

² Lowe: ebenda nach Lunge-Köhler: Industrie des Steinkohlenteers, 5. Aufl., Bd. 1, S. 824.

³ R. M. Chapin: Journ. Ind. engin. Chem. 12, 771 (1920).

⁴ Weißgerber: Ber. 52, 346 (1919).

Das Schweröl wird auf obige Eigenschaften und Bestandteile geprüft und ergibt bei der Weiterverarbeitung:

1. Naphthalinöl I, gleichwertig mit Fraktion 3 aus Mittelöl, mit welcher vereinigt es in der Technik weiter verarbeitet wird;
2. Naphthalinöl II, bis zum Aufhören der Naphthalinausscheidung aus dem Destillat.
3. Rückstand, zum Anthracenöl (oder Imprägnieröl).

5. Naphthalinöl.

Naphthalinöl I, Kp. zwischen 180 und 230°, scheidet beim Erkalten etwa 40% Naphthalin ab, enthält 15% saure Öle und bis zu 3% basische Körper. Naphthalinöl II, Kp. zwischen 200 und 280°, scheidet beim Erkalten gleichfalls viel Rohnapthalin aus, das aber durch Methylnaphthalin und Acenaphthen verunreinigt ist; das Öl wird daher in der Technik nochmals destilliert. Das vom Naphthalin befreite Öl I (rohe Handelscarbolsäure mit 25–30% sauren Ölen) gibt, wiederholt fraktioniert, noch phenolhaltiges Carbolöl und bis zu 50% Phenol enthaltende Handelscarbolsäure. Das nach dem Ausfrieren des Naphthalins aus Naphthalinöl II hinterbleibende Kreosotöl dient, mit filtriertem Anthracenöl gemischt, als Imprägnieröl.

Die Naphthalinöle werden in gleicher Weise untersucht wie Carbolöle.

6. Anthracenöl.

Das Anthracenöl, grünlichgelb bis grünbraun, von eigenartigem Geruch, d_{15} etwa 1,1, Kp. zwischen 250 und 400°, enthält neben noch unerforschten flüssigen Bestandteilen (Hydruren und Perhydruren von hochsiedenden Kohlenwasserstoffen) 2,5–3,5% Reinanthracen, daneben Phenanthren, Carbazol, Fluoren, Diphenylenoxyd, Acridin und 8% Phenole unbekannter Konstitution; es wird zur Herstellung von Heizölen, Imprägnierölen und Carbolineum und auch zur Herstellung von Schmierölen benutzt (s. S. 581). Bei +60° ist das Öl völlig flüssig, scheidet aber beim Abkühlen auf Zimmertemperatur etwa 10% Rohanthracen (= 2,5–3,5% Reinanthracen) als grüngelbes Pulver aus. Man nimmt das Anthracenöl in der Technik vielfach in 2 Fraktionen ab ($d = 1,1$, $E_{50} = 1,5$, 10% saure Öle, und $d = 1,1–1,12$, $E_{50} = 1,8–2,2$, 7% saure Öle).

a) Bestimmung des Rohanthracens.

Man läßt aus dem Anthracenöl das Rohanthracen mehrere Tage auskristallisieren und preßt es dann auf Leinwand ab. Der Gehalt an Reinanthracen wird in dem unreinen Produkt nach der Höchster Methode durch Oxydation zu Anthrachinon bestimmt¹.

Genauer und schneller wird diese Bestimmung jetzt nach der Rütgersmethode² ausgeführt.

1 g Substanz wird in einem 500-ccm-Rundkolben, zweckmäßig aus Pyrexglas, mit 45 ccm Eisessig zum Sieden gebracht; nach erfolgter Lösung wird mit Hilfe eines zylindrischen graduierten Tropftrichters durch ein auf den Kolben aufgesetztes,

¹ E. Luck: Ztschr. analyt. Chem. 16, 81 (1877); vgl. 6. Aufl. dieses Buches, S. 331.

² J. Sielisch u. P. Köppen-Kastrop: Ztschr. angew. Chem. 39, 1248 (1926).

etwa 75 cm langes Kühlrohr zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit so viel einer Oxydationslösung aus 15 g krystallisierte Chromsäure, 10 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 ccm in der Minute zugetropft, daß die anfangs grüne Lösung einen deutlich braunen Farbton zeigt.

Der Kolbeninhalt wird noch $\frac{1}{2}$ h in lebhaftem Sieden erhalten, nach kurzer Luft- und Wasserkühlung $\frac{1}{4}$ h mit Eis gekühlt, nach Verdünnen mit 400 ccm eiskaltem Wasser noch $\frac{1}{4}$ h stehen gelassen, dann durch ein glattes Filter filtriert und mit eiskaltem Wasser, bis das Waschwasser farblos abläuft, darauf mit höchstens 200 ccm 1%iger heißer Natronlauge nachgewaschen. Der Anthrachinon-Niederschlag wird noch feucht durch einen weithalsigen Trichter mit möglichst wenig Wasser in einen Erlenmeyerkolben von etwa 200 ccm Inhalt übergespült, mit 15 ccm klar filtrierter Reduktionslösung — 10%ige Natronlauge, die 10% Natriumhyposulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ gelöst enthält — versetzt und wenige Minuten auf 60—80° (Wasserbad) erwärmt.

Die rote Lösung wird durch einen Goochtiiegel mit Papierfilter abgesaugt, der mit einer Saugflasche von etwa 1 l Inhalt durch einen unter das Ansatzrohr tief genug reichenden Vorstoß verbunden ist, um so Verluste am Filtrat durch Verspritzen und Fortsaugen zu vermeiden. Zwischen Saugflasche und Saugpumpe ist, der Saugflasche möglichst nahe, eine Woulfesche Flasche eingeschaltet, in deren drittem Tubus sich zur Regelung des Vakuums ein Glashahn befindet.

Vor Beginn des Filtrierens wird die Saugflasche zum Vorwärmen mit wenig warmem Wasser beschickt, bei geöffnetem Hahn der Woulfeschen Flasche die Saugpumpe schwach angestellt, der Goochtiiegel mit warmer, 10fach verdünnter Reduktionslösung gefüllt und, ehe die Lösung vollkommen abgesaugt ist, mit der Filtration der Anthrahydrochinonlösung begonnen, wobei zur Regelung der Filtrationsgeschwindigkeit der Glashahn teilweise oder ganz geschlossen wird.

Der Goochtiiegel darf während der Filtration nicht leer laufen, bevor der letzte Anteil der Anthrahydrochinonlösung in den Tiegel übergeführt ist und der Erlenmeyerkolben und der Tiegel mit wenig warmer 10fach verdünnter Reduktionslösung nachgespült sind.

Nach dem Ablauf wird die äußere Tiegelwandung mit der verdünnten Reduktionslösung in die Saugflasche abgespritzt und der etwa noch vorhandene Tiegelinhalt zur nochmaligen Reduktion in den Erlenmeyerkolben zurückgespült. Hierbei kann das Filter mit in den Erlenmeyerkolben gelangen und durch ein neues ersetzt werden. Die zweite Reduktion wird nach Zugabe von etwa 5 ccm der Reduktionslösung, wie vorstehend beschrieben, durchgeführt und bis zum Ausbleiben der Rotfärbung wiederholt. Durch das noch warme Gesamtfiltrat wird bis zur völligen Entfärbung staubfreie Luft durchgesaugt oder etwa 5 ccm konz. Wasserstoffperoxydlösung hinzugefügt.

Das ausgeschiedene Anthrachinon wird in einer Porzellanfilterschale von etwa 7 cm Ø mit gehärtetem Filter oder zweckmäßiger auf einer Jenaer Glasfilterschale Nr. 97 G 3 oder auf einem Glasfiltertiegel Nr. 2 G 3 abfiltriert, mit heißem Wasser bis zur neutralen Reaktion nachgewaschen, nach gutem Abtropfen im Trockenschrank auf 100° erhitzt, heiß in den Vakuumexsiccator gebracht, nach dem Erkalten gewogen und das gefundene Gewicht durch Multiplikation mit 0,8558 auf Anthracen umgerechnet.

Dauer der Bestimmung 3—3½ h.

Die Gesamtverluste betragen sehr angenähert 1%, während sie bei der Höchster Anthracenprobe über doppelt so hoch ausfallen.

b) Carbazolgehalt. Carbazol $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$, das sich im Rohanthracen findet, ist ein geschätztes Nebenprodukt.

α) Qualitativ¹. Man zieht die Probe in der Kälte mit Essigester aus. Beim Verdunsten des Essigesters auf einem Uhrglas bleibt das Carbazol zurück, welches beim Erwärmen mit einigen Tropfen Nitrobenzol und Phenanthrenchinon charakteristische schmale kupferglänzende Plättchen liefert.

β) Quantitative Bestimmung², beruht auf der Bildung von Carbazolkalium aus Carbazol und schmelzendem Kali bei 220—240°: 20 g Rohcarbazol werden in

¹ Behrens: Rec. trav. chim. Pays-Bas 21, 252 (1901).

² Kraemer u. Spilker: l. c.

einem 80 ccm fassenden Stahltiegel (Abb. 183), in dessen sehr dicker Wandung sich eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermometers befindet, in 40 g geschmolzenes 80—85%iges KOH bei 180—200° unter Umrühren eingetragen. Dann steigert man die Temperatur bei bedecktem Tiegel auf 220—230° und hält bei dieser Temperatur unter häufigem Umrühren 1 h lang. Darauf wird der Tiegelaufsatz entfernt, etwa aufsublimiertes Produkt in den Tiegel zurückgebracht und nun bei einer Temperatur von nicht über 240° das Anthracen mit anderen Begleitern abgeraucht. Bei hochprozentigem Carbazol genügen 2 h, längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Der erkaltete Schmelzkuchen wird mit heißem Wasser zerrieben, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaktion versetzt, das ausgeschiedene Carbazol auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

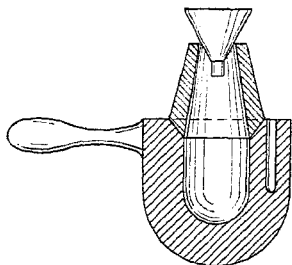


Abb. 183.
Carbazolbestimmungsapparat.

Das so erhaltene Produkt ist meistens dunkel gefärbt und kann noch durch Umkrystallisieren aus 600—800 ccm siedendem Toluol gereinigt werden. Das im Filtrat des auskrystallisierten Carbazols zurückbleibende Carbazol kann durch eine Korrektur von 0,5 g für 100 ccm Toluol berücksichtigt werden¹. Doch gibt dieses Verfahren keine genauen Resultate.

γ) Kjeldahl-Methode. Nach Entfernung der Basen (Acridin usw.) kann man den Carbazolgehalt des Rohanthracens auch durch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ermitteln. Die Methode ist bequem durchzuführen und gibt gute Ergebnisse, vorausgesetzt natürlich, daß andere neutrale Stickstoffverbindungen und höhere Homologe des Carbazols fehlen oder nur, wie es meist der Fall ist, in untergeordneter Menge vorhanden sind.

c) Phenanthrengehalt. Phenanthren, ein wesentlicher Bestandteil des Rohanthracens, ist ein wichtiger Rohstoff für die Farbenindustrie.

α) Qualitativ². Das zu prüfende Material wird mit Benzol ausgezogen und der Benzolextrakt nach Verdunsten des Lösungsmittels mit etwas α-Dinitrophenanthrenchinon, gelöst in Nitrobenzol, versetzt. Bei Anwesenheit von mindestens 1% Phenanthren bilden sich charakteristische Stäbchen, deren Form und Farbe den braunen Stäbchen des Rohphenanthrens ähnlich ist.

β) Quantitativ³. 1 kg Rohanthracen wird in 2 kg Toluol gelöst und bei Zimmertemperatur unter häufigem Umrühren etwa 6 h der Krystallisation überlassen. Das ausgeschiedene Anthracen + Carbazol wird abgesaugt, mit 200 ccm Toluol nachgewaschen und aus dem Filtrat das Toluol abdestilliert. Der Rückstand wird fraktioniert destilliert. Von dem zwischen 280 und 340° übergehenden Rohphenanthren werden 20 g mit 30 g Pikrinsäure in 300 ccm trockenem Xylol im Kölbchen mit Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ h zum Sieden erhitzt; nach 24 std. Stehen unter häufigem Umschütteln wird das ausgeschiedene Rohpikrat des Phenanthrens abgesaugt, getrocknet und gewogen. Die Mutterlauge verdünnt man mit 50 ccm Xylol und löst darin nochmals 20 g Rohphenanthren mit 30 g Pikrinsäure. Der Unterschied zwischen der jetzt erhaltenen Menge Rohpikrat und dem Gewichte der ersten Krystallisation gibt die in 250 ccm Xylol gelöste Menge rohen Rohpikrats. Aus der so erhaltenen Löslichkeitszahl und den Gewichten der beiden Krystallisationen ergibt sich die Gesamtmenge des aus 40 g Rohphenanthren entstandenen Rohpikrats. Ein aliquoter Teil desselben wird aus 95%igem Alkohol umkrystallisiert. Dem Gewicht des in Form glänzender, gelbroter Nadeln ausfallenden Reinpikrats ist das im Alkohol gelöst bleibende (20 g auf 750 g Alkohol von 95%) zuzuzählen; es entsprechen dann 100 Teile Reinpikrat 43,7 Teilen Phenanthren.

Bei sehr unreinem Phenanthren nimmt man jedesmal 30 g in Arbeit, verwendet 45 g Pikrinsäure und 300 ccm Xylol. Nach der ersten Krystallisation wird die

¹ Über die Bestimmung des Carbazols im Toluolfiltrat vgl. die Löslichkeitstabelle von G. v. Bechi: Ber. 12, 1978 (1879).

² Behrens: l. c.

³ Kraemer u. Spilker: l. c. Die Methode liefert nur bei einem phenanthrenreichen Material brauchbare Ergebnisse.

Mutterlauge mit weiteren 200 ccm Xylol verdünnt. Der Gewichtsunterschied der zwei Krystallisationen stellt die Löslichkeit des Rohpikrats in 100 ccm Xylol dar.

d) Methylantracen findet sich hauptsächlich in Rohanthracenen aus solchen Gasteeren, die bei Verwendung von zusätzlicher Cannelkohle anfallen. Die beste Wertbestimmung für ein methylantracenhaltiges Anthracen ist in zweifelhaften Fällen die Verarbeitung auf Alizarin¹.

Bestimmung². Das Anthracen wird mit Bichromat und Schwefelsäure oxydiert, der Rückstand destilliert; aus dem Destillat krystallisiert zunächst das Phenanthren, aus dessen Mutterlauge das Methylantracen gewonnen wird.

e) Paraffinbestimmung³.

Man schüttelt 10 g fein verriebenes Rohanthracen mit etwa 70 ccm Äther 10 min lang im 100-ccm-Meßkolben, füllt mit Äther auf 100 ccm auf und läßt das Ungelöste absitzen. Dann pipettiert man 50 ccm der klaren Lösung in eine Porzellanschale, dunstet den Äther ab und trocknet den Rückstand $\frac{1}{2}$ h bei 100°. Den nach dem Erkalten fein zerriebenen Rückstand erhitzt man mit 8 ccm rauchender Schwefelsäure (20% SO₃) unter häufigem Umrühren 3 h auf 100°, wobei man die Schale mit einem Uhrglas bedeckt hält. Nach Beendigung der Sulfonierung spült man den Schaleninhalt mit 500 ccm heißem Wasser in ein Becherglas und filtriert nach Erkalten das ausgeschiedene Paraffin auf einem feuchten Filter ab. Nach erschöpfendem Auswaschen der anhaftenden Schwefelsäure benetzt man das Filter zunächst mit starkem Alkohol (zur Verdrängung des Waschwassers), löst dann das Paraffin — auch die etwa im Becherglase hängengebliebenen Paraffinreste — in Äther und filtriert die Lösung in eine gewogene Schale. Becherglas und Filter spült man quantitativ mit Äther nach; dann dampft man die Ätherlösung ein und wägt das zurückbleibende Paraffin nach $\frac{1}{2}$ std. Trocknung bei 105°.

7. Pech.

Pech ist der tiefschwarze Destillationsrückstand von muscheligem, mehr oder weniger glänzendem Bruch. Das spez. Gew. schwankt je nach der Herkunft: Wassergasteerpech nicht über 1,20; Vertikalofenteerpech und Kokereiteerpech 1,25—1,275; Gasteerpech über 1,30—1,33.

Der Steinkohlenteer wird meistens auf Hartpech oder Brikettpech, d. h. mittelharte Qualität, abdestilliert. Die weniger harten Sorten bis zum Weichpech werden durch entsprechende Zumischung von schweren Ölen hergestellt (englisch: „cut-back“ coal-tar pitch). Weichpech wird aber auch durch Unterbrechung der Destillation vor dem Abtreiben des Anthracenöls erhalten.

Weichpech erweicht nach Kraemer-Sarnow zwischen 35 und 50°, ist bei gewöhnlicher Temperatur zähe und läßt sich nur bei niedriger Temperatur in Stücke schlagen; in der Sonne fließt es zusammen.

Mittelhartes Pech (Brikettpech) zeigt den Erweichungspunkt 60 bis 75°; läßt sich leicht in Stücke schlagen, die wenig scharfe Ränder haben; in der Sonne sinkt es zu einer formlosen Masse zusammen.

Hartpech, Erweichungspunkt zwischen 75 und 85° und höher. Beim Zerschlagen zerfällt es in scharfkantige, klingende Schollen von mattem Glanz, die der Einwirkung der Sonne widerstehen.

¹ A. G. Perkin: Journ. Soc. Dyers Colourists 1897, April; C. 1897, II, 447.

² Japp u. Schultz: Ber. 10, 1049 (1877).

³ Kraemer u. Spilker: s. Berl-Lunge, Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 4, S. 313. 1933.

a) Verkokungsrückstand. Für die Bestimmung des Verkokungsrückstandes bzw. der flüchtigen Bestandteile gilt folgende durch Vereinbarung des Rheinisch-Westfälischen Kohlensyndikats mit den Pecherzeugern festgelegte Vorschrift (DIN DVM 3725, sog. Bochumer Probe):

Als Prüfgerät dient ein außen mattierter Platintiegel mit dicht schließendem übergreifendem Deckel im Gesamtgewicht von $25 \pm 0,5$ g, dessen Abmessungen den in der Abb. 184 angegebenen Zahlen entsprechen müssen.

Man wägt 1 g feingepulvertes Pech im Tiegel ab und setzt ihn auf ein Drahtdreieck.

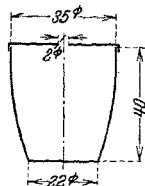


Abb. 184.
Platintiegel zur
Bestimmung des
Verkokungsrück-
standes von Pech
nach DIN DVM
3725 (Bochumer
Probe).

Die Verkokung wird in der 18 cm hohen entleuchteten Flamme eines einfachen Bunsenbrenners (Brennerrohrweite 8–10 mm) sofort mit voller Flamme vorgenommen, die genau unter die Tiegelmitte zu bringen und durch einen Windschutz vor Zug zu schützen ist. (Oberer Heizwert des Gases 4000–4500 kcal/cbm.) Der Tiegelboden muß sich 6 cm über dem Brennerand befinden. Der innere Flammenkegel darf den Tiegelboden nicht berühren, und die Flamme muß den Tiegel allseitig bis oben umspülen. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn sich über der Öffnung des Tiegeldeckels beim Nähern einer zweiten Flamme kein Flämmchen mehr zeigt, was schon nach wenigen Minuten der Fall sein soll. Dann läßt man den Tiegel im Exsiccator abkühlen und wägt zurück. Der ermittelte Gewichtsverlust wird als Gehalt des Peches an flüchtigen Bestandteilen angegeben.

b) Verhalten gegen Anilin und Pyridin s. S. 563.

In anderen Lösungsmitteln, z. B. Methyl- oder Äthylalkohol, Äther oder Benzin, ist das Pech wenig löslich, besser in Chloroform, Schwefelkohlenstoff oder Benzol, am besten in Anilin und Pyridin, wie S. 563 beschrieben.

Elementarzusammensetzung eines Peches vom Schmelzpunkt 44° :

% C	H	N	S	O (aus Diff.)	Asche	Freier Kohlenstoff
92,05	4,83	0,95	0,92	1,16	0,09	33,70

Die chemische Natur der Hauptbestandteile des Peches ist noch unerforscht. Es finden sich aber darin außer freiem Kohlenstoff und mineralischen Anteilen Anthracen, Carbazol, Pyren, Fluoranthren, Chrysen, Truxen usw.

IX. Untersuchung der Fertigfabrikate.

1. Handelsbenzole.

Die bei der Destillation des Steinkohlenteers erhaltenen ersten beiden Fraktionen (Vorlauf und Leichtöl) bestehen in der Hauptsache aus Benzol und seinen Homologen. Die in den Handel kommenden Benzole werden, je nachdem bis 100° 90, 50 oder 0 Vol.-% destillieren, häufig als 90er, 50er oder 0er Benzol bezeichnet.

Das reine Benzol ist in erster Linie wichtiges Ausgangsprodukt für die Farbstoff-, pharmazeutische und Sprengstoffindustrie. 90er Benzol dient zum Carburieren von Wassergas, in der Gummi- und Lackindustrie als Lösungsmittel, zur Montanwachsgewinnung und Knochenentfettung als

* C. R. Downs: Journ. Ind. engin. Chem. 6, 206 (1914); C. 1914, I, 1980; vgl. auch J. M. Weiss: Journ. Ind. engin. Chem. 8, 1841 (1915).

Tabelle 132. Typenvorschriften des Benzolverbandes.

Bezeichnung	Siedebeginn nicht unter °C	Mindest-Vol.-% Destillat vom Siedebeginn an bis °C	Farbe	Schwefelsäurereaktion (s. S. 576) höchstens	d_{20}^{20} etwa	Brumvorbrauch höchstens	Bemerkungen
Gereinigtes 90er Benzol	—	mindestens 90 %, höchstens 93 % bis 100°	wasserhell	1,5	0,880	0,8	—
Farbenbenzol	—	mindestens 90 %, höchstens 93 % bis 100°	wasserhell	0,5	0,880	0,4	—
Reinbenzol	—	90 % innerhalb 0,6° 95 % „ 0,8°	wasserhell	0,3	0,882	0,5	Keine Gewähr für Erstarrungspunkt
Gereinigtes Toluol	100	90 % bis 120°	wasserhell	0,5	0,870	0,8	—
Reintoluol	—	90 % innerhalb 0,6° 95 % „ 0,8°	wasserhell	0,3	0,870	0,8	—
Gereinigtes Xylol	120	90 % bis 145°	wasserhell	3,0	0,860	—	Lichtbeständig
Reinxylol	—	90 % innerhalb 3,6° 95 % „ 4,5°	wasserhell	2,0	0,860/68	2,5	—
Gereinigtes Lösungsbenzol I	120	90 % bis 160°	wasserhell bis schwach gelblich	3,0	0,870	—	Lichtbeständig, schwacher, milder Geruch
Gereinigtes Lösungsbenzol II	135	90 % bis 180°	wasserhell bis gelblich	Ausscheidung braungelber harziger Massen gestattet	0,870	—	Nicht ganz lichtbeständig, milder, nicht roteerölartiger Geruch
Vorlauf	—	60 % bis 79°	—	—	—	—	—
Schwerbenzol	160	90 % bis 200°	—	—	—	—	Nicht mit konz. H_2SO_4 gewaschen, geringe Verunreinigungen durch Phenole und Basen zulässig

Extraktionsmittel, sowie besonders im Gemisch mit seinen höheren Homologen als kältebeständiger Betriebsstoff für Verbrennungsmotoren.

Reines Benzol ist farblos, siedet bei $+80,18^{\circ}$, hat $d_{20} = 0,878$, erstarrt in der Kälte und schmilzt bei $+5,4^{\circ}$. Toluol siedet bei $110,3^{\circ}$, hat $d_{15} = 0,872$, erstarrt in der Kälte nicht.

BV-Motorenbenzol soll Siedebeginn zwischen 80 und 87° haben und zu etwa 75% bis 100° , zu etwa 95% bis 145° destillieren. Bei der Harzbildnerprüfung (S. 220) darf es bis 15 mg Harz aus 100 ccm Benzol ergeben. Die Schwefelsäureprüfung (S. 576; frühere Vorschrift: nicht über $3,0$) ist dafür bei Motorenbenzol weggefallen. Das spez. Gew. d_{15} beträgt etwa $0,875-0,879$.

Tabelle 133. Zusammensetzung der Handelsbenzole nach Kraemer und Spilker¹.

	90 er Benzol	50 er Benzol	0 er Benzol	Lösungs- benzol I bis 160°	Lösungs- benzol II bis 175°	Schwer- benzol
	%	%	%	%	%	%
Benzol	84	43	15	—	—	—
Toluol	13	46	75	5	—	—
Xylol	3	11	10	70	35	5
Cumol	—	—	—	25	60	80
Neutrales Naphthalinöl	—	—	—	—	5	15

Cumaron und Inden, welch letzteres sich im Schwerbenzol bis zu 40% und in Lösungsbenzol II (Kp. bis 175°) zu etwa 6% findet, sind in vorstehender Tabelle nicht berücksichtigt. Mit Benzol und Toluol sind die reinen Kohlenwasserstoffe, mit Xylol und Cumol die Gemische der drei Di- und Trimethylbenzole bzw. ihrer Isomeren gemeint. Das käufliche Reinxylol ist ein Gemisch von o-, m- und p-Xylol. o-Xylol, flüssig, hat Kp. 144° , wird von verdünnter Salpetersäure zu o-Toluylsäure oxydiert und durch Chromsäure völlig verbrannt. m-Xylol, flüssig, hat Kp. $139,0^{\circ}$, wird durch verdünnte Salpetersäure nicht angegriffen und durch Chromsäure zu Isophthalsäure oxydiert. p-Xylol, bei $+13,2^{\circ}$ schmelzende Krystalle, Kp. $137,7^{\circ}$; verdünnte Salpetersäure oxydiert es zu p-Toluylsäure (Schmp. 178°); Chromsäure oxydiert zu Terephthalsäure.

Technische Prüfung von Benzolen und Lösungsbenzolen.

a) Destillationsprobenach Kraemer und Spilker² (Abb. 185). Die Blase von 150 ccm Inhalt ist aus $0,6-0,7$ mm starkem Kupfer getrieben; der zur Aufnahme des gläsernen Siederohrs dienende, oben 22 , unten 20 mm weite Stutzen ist 25 mm lang. Das Quecksilbergefaß des — für Reinbenzole ein $0,1^{\circ}$, für Handelsbenzole in $0,5^{\circ}$ eingeteilten — Thermometers befindet sich genau in der Mitte der Kugel des Aufsatzes. Für genaue Untersuchungen benutzt man vorteilhaft ein Thermometer mit einstellbarer Skala, mit welchem die Destillation unabhängig vom Barometerstand ausgeführt werden kann, indem man zuerst 100 ccm destilliertes Wasser in das Destillationsgefäß gibt, von demselben etwa 60 ccm überdestilliert und dabei den 100° -Punkt genau einstellt. Als Vorlage dient ein in $0,5$ ccm geteilter Zylinder. Das Siedegefäß wird mit 100 ccm der Probe gefüllt.

Der kleine Blechofen, der den Gasbrenner aufnimmt, ist oben mit einer Asbestplatte bedeckt, in deren kreisrunden Ausschnitt (50 mm \varnothing) das Siedekölbchen eingesetzt ist. Anfang des Siedens ist diejenige Temperatur, bei welcher der erste Tropfen vom Vorstoß in die Vorlage abtropft; Destillationsgeschwindigkeit 5 ccm/min (2 Tropfen in 1 sec). Die Destillation gilt als beendet, wenn 90 ccm oder bei reinen Produkten 95 ccm übergegangen sind.

¹ Muspratt: 4. Aufl., Bd. 8, S. 38. ² Ebenda S. 35.

Genauer sind die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten der Benzole nur an etwa 1 kg Benzol mit einer etwa 60 cm langen Kolonne zur genaueren Fraktionierung zu ermitteln. Die Fraktionen sind hierbei:

Reinbenzol: bis 79° Vorlauf, 79—81° Benzol, Rest Nachlauf;

50- und 90%iges Benzol: bis 79° Benzolvorlauf, 79—85° Benzol, 85—105° Zwischenfraktion, 105—115° Toluol, Rest Xylol;

Toluol: bis 109° Vorlauf, 109—110,5° Toluol, Rest Nachlauf;

Xylol: bis 135° Vorlauf, 135—137° p-Xylol, 137—140° m-Xylol, 140—145° o-Xylol, Rest Nachlauf.

b) Prüfung auf Schwefelkohlenstoff. 90er Handelsbenzol enthält 0,2 bis 1% CS₂*, von welchem 1 Vol.-% das spez. Gew. des Benzols um 0,0033, 2 Vol.-% um 0,0065, 3 Vol.-% um 0,0093 erhöhen¹.

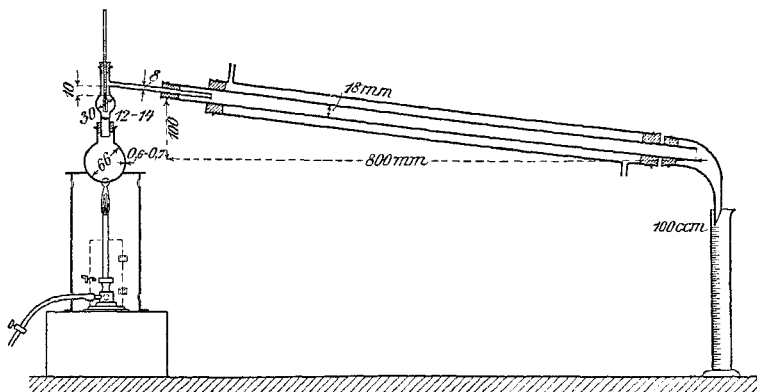
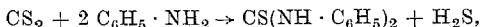


Abb. 185. Apparat zur Benzoldestillation nach Kraemer und Spilker.

Qualitativ. α) 10 cem Benzol werden mit 4—5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt, öfters durchgeschüttelt und 1—1½ h stehen gelassen. Bei 0,03% CS₂ erfolgt noch deutlicher weißer Niederschlag von phenylsulfocarbazinsäurem Phenylhydrazin² $\text{CS} < \text{S} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die Reaktion wird noch empfindlicher, wenn man den an CS₂ angereicherten Vorlauf des Benzols prüft.

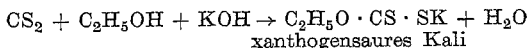
β) Durch die Hofmannsche Anilinreaktion³:



die in alkalischer Lösung schnell erfolgt. Das gebildete Alkalisulfid kann mit Nitroprussidnatrium sicher und scharf nachgewiesen werden.

γ) Die im folgenden beschriebene Umsetzung von CS₂ mit alkoholischer Lauge zu xanthogensäurem Kali kann zum qualitativen Nachweis von CS₂ benutzt werden, da das genannte Salz beim Erhitzen mit Salzsäure H₂S abspaltet, der am Geruch zu erkennen ist.

Quantitativ. Titrimetrisch mittels der Hofmannschen Xanthogenreaktion⁴:



* Muspratt: 4. Aufl., Bd. 8, S. 44.

¹ Nickels: Chem. News 43, 148, 250 (1881); 52, 170 (1885); vgl. G. Schultz: Chemie des Steinkohlenteers, 3. Aufl., Bd. 1, S. 37. Braunschweig 1900.

² Liebermann u. Seyewitz: Ber. 24, Ref. 788 (1891).

³ Votocek u. Potmesil: Chem.-Ztg. Rep. 25, 275 (1901).

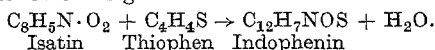
⁴ F. Frank: Chemische Ind. 1901, 262; s. auch W. Schmitz-Dumont: Chem.-Ztg. 21, 487, 510 (1897).

50 g Benzol werden mit 50 g alkoholischer Kalilauge (110 g KOH in 900 g absolutem Alkohol) gemischt, einige Stunden der Zimmertemperatur überlassen, dann mit 100 ccm Wasser geschüttelt, die wässrige Schicht abgetrennt und das Benzol mehrmals mit Wasser gewaschen. Die gesamte wässrige Lösung oder ein aliquoter Teil wird mit Kupfersulfatlösung titriert (12,475 g kristallisiertes CuSO_4 in 1 l, 1 ccm = 0,0076 g CS_2). Hierzu neutralisiert man mit Essigsäure und läßt so lange Kupferlösung zufließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit; auf Filtrierpapier neben einen Tropfen Ferrocyankalium gebracht, an der Berührungsstelle der Auslaufzentren eine rotbraune Zone von Ferrocyan kupfer entstehen läßt. Auch das Zusammenballen des anfangs fein verteilten Niederschlages von Kupferxanthogenat verrät den Endpunkt der Titration. Bei einem Gehalt von über 5% CS_2 , wie er in Benzolvorläufen vorkommt, ist mehr alkoholische Lauge oder weniger Benzol zu verwenden. Höhere Benzolfractionen sind frei von CS_2 .

Für Schwefelbestimmungen ohne Rücksicht auf die Form, in der er vorliegt, können die anderen üblichen Methoden (s. S. 100f.) benutzt werden.

c) Prüfung auf Thiophen $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ (etwa 0,05—0,5% in reinen bzw. Handelsbenzolen):

α) Qualitativ (s. auch S. 505). Ein möglichst kleines Körnchen Isatin wird mit dem zu untersuchenden Benzol übergossen und dann ein Tropfen konz. H_2SO_4 zugefügt. Bei thiophenhaltigem Benzol bilden sich blaue Ringe um das Isatin (Indophenin), reines Benzol dagegen gibt diese Reaktion nicht¹. Die Reaktion beruht auf folgender Umsetzung:



β) Quantitativ colorimetrisch². Die Testlösungen stellt man aus thiophenfreiem Benzol und chemisch reinem Thiophen (Kahlbaum) in Konzentrationen von 0,5, 0,25, 0,1, 0,075, 0,05, 0,025 und 0,01% her. 25 ccm Isatinschwefelsäure (0,5 g in 1000 g reiner konz. H_2SO_4) gibt man in einen 100-ccm-Meßkolben, fügt 25 ccm reine konz. H_2SO_4 hinzu sowie einmal 1 ccm des zu untersuchenden Benzols, zu einer zweiten Isatinschwefelsäuremischung 1 ccm der Testbenzole, schüttelt 5 min lang kräftig um und beobachtet die Färbung auf weißer Unterlage nach 15 min. Handelsbenzole prüft man von 0,5% herab, reine Benzole von 0,25 bzw. 0,1% an. Im geschlossenen Gefäß kann man mit der colorimetrischen Prüfung bis zu 0,05% herabgehen. In offener Porzellanschale kann man die Prüfung bis zu 0,01% Thiophengehalt herab ausführen, wenn man zu je 5 ccm der 0,05%igen Isatinlösung je 1 ccm Testbenzol bzw. zu untersuchendes Benzol gibt.

γ) Gravimetrisch nach der Dimroth'schen Reaktion³: Benzol wird mit Quecksilberoxyd in geringem Überschuß, gelöst in der doppelten Menge Eisessig, $\frac{1}{2}$ h am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}(\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$ abfiltriert, mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Aus der Formel wird der Thiophengehalt berechnet.

d) Prüfung auf ungesättigte und verharzbare Anteile.

α) Schwefelsäureproben⁴. Je 5 ccm Benzol und konz. H_2SO_4 werden in einem 15 ccm fassenden Präparatengläschen mit Schliffstopfen 5 min lang kräftig geschüttelt und nach 2 min langem Stehen mit einer Lösung von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 50%iger reiner H_2SO_4 verglichen, die sich in einem ebensolchen Gläschen befindet und gleichfalls mit 5 ccm reinstem Benzol überschichtet ist. Technische Benzole sollen je nach Typ (s. Tabelle 132, S. 573) bei dem Vergleich der Farbe einer Lösung von 0,5 bis höchstens 3,0 g Bichromat in 1 l 50%iger H_2SO_4 entsprechen. Die Bichromattyplösungen sind im Farbton lange haltbar. Die Überschichtung mit Reinbenzol muß aber jedesmal neu erfolgen.

¹ F. W. Bauer: Ber. **37**, 1244, 3128 (1904); Storch: ebenda **37**, 1961; (1904); Liebermann u. Pleus: ebenda **37**, 2461 (1904).

² Schwalbe: Chem.-Ztg. **29**, 895 (1905); Lunge-Köhler: 5. Aufl., Bd. I, S. 972.

³ Ber. **35**, 2032 (1902). Ausführungsweise von Paolini und Silbermann: Gazz. chim. Ital. **45**, II, 385 (1915); C. **1916**, I, 616. Vgl. auch S. 505.

⁴ Nach Smith: Chem.-Ztg. **23**, 224 (1899); Ausführungsform Kraemer und Spilker.

β) Bromtitration¹. Angewandt wird eine KBr-KBrO₃-Lösung, aus welcher durch Zusatz von verdünnter H₂SO₄ 8 g Br auf 1 l Lösung in Freiheit gesetzt werden, so daß 1 ccm Bromlösung 0,008 g Br entspricht.

5 ccm Benzol werden in einem 50 ccm fassenden, beim Schütteln in ein dunkles Tuch gehüllten, mit Glasstopfen verschließbaren Gläschen mit 10 ccm verdünnter H₂SO₄ (1 : 5) und aus der Bürette schnell mit so viel 0,1-n Bromid-Bromatlösung (10 g KBr + 2,7833 g KBrO₃ im Liter) versetzt, als bei 5 min langem Schütteln von der Probe verbraucht wird. Der Endpunkt ist erreicht, sobald das aufschwimmende Benzol nach 5 min langem Stehen orangerot gefärbt bleibt und 1 Tropfen des Benzols frisch bereitetes KJ-Stärkepapier blau färbt. Längeres Stehen als 5 min ist nicht statthaft, da sonst Brom in den Kern eintreten kann. In einem Vorversuch wird die ungefähr erforderliche Brommenge bestimmt, worauf 2 genauere Versuche ausgeführt werden, deren Mittelwert maßgebend ist.

Bei Benzolhomologen ist der Bromverbrauch kein zuverlässiger Maßstab für die Reinheit, da Brom auf die Homologen langsam substituierend einwirkt.

Bromzahl bedeutet die Anzahl Gramm Brom, die 100 ccm Benzol aufnehmen.

γ) Harzbildnerprobe s. S. 220.

e) Prüfung auf Paraffinkohlenwasserstoffe. Das spez. Gew. des Benzols (0,87—0,89) wird durch Benzin ($d = 0,65$ —0,75), aber auch durch höhere Homologe des Benzols erheblich erniedrigt.

Im geräumigen Scheidetrichter werden 200 g Benzol mit 500 g rauchender H₂SO₄ (20% SO₃) unter Vermeidung stärkerer Erwärmung $\frac{1}{4}$ h lang geschüttelt und dann 2 h lang der Ruhe überlassen². Die mit der Schwefelsäure sich absetzenden Reaktionsprodukte werden abgezogen, worauf diese Operation noch zweimal mit der gleichen Menge rauchender H₂SO₄ wiederholt wird. Danach sind in der Regel die sulfonierbaren Kohlenwasserstoffe als Sulfonsäuren in Lösung gegangen. Ungeklärt bleiben Paraffine und Naphthene sowie CS₂.

Die vereinigten sauren Auszüge gießt man auf dasselbe Gewicht möglichst klein geschlagenen Eises unter Umschütteln, ohne daß man die Erwärmung über 40° kommen läßt. Dann destilliert man aus den vereinigten sauren Auszügen die etwa darin gelösten und mechanisch suspendierten gesättigten Kohlenwasserstoffe über freier Flamme in einen vorgelegten Scheidetrichter ab, bis außer dem Öl noch 50 ccm Wasser überdestilliert sind. Das so gewonnene ölige Destillat wird mit der anfangs erhaltenen Hauptmenge vereinigt. Das gesamte Öl wird noch so oft mit je 30 g rauchender H₂SO₄ (20% SO₃) geschüttelt, bis keine Volumenabnahme mehr stattfindet. Das Gewicht des mit wenig Wasser nachgewaschenen und getrockneten Öles ergibt, durch 2 dividiert, den Prozentgehalt der Probe an Paraffinkohlenwasserstoffen.

90-, 50- und 0er Benzol enthalten kaum über 1% Paraffinkohlenwasserstoffe, Toluol in der Regel keine, Xylol oft bis 3%. Über die qualitative und quantitative Unterscheidung von Benzol- und Paraffinkohlenwasserstoffen s. S. 208f. und 522.

f) Prüfung auf aktiven Schwefel s. S. 217.

2. Hydrierte Steinkohlenteerprodukte.

a) Hydrierte Phenole und Kresole.

Phenol und seine Homologen lassen sich nach der Sabatierschen Methode sowie auch unter Wasserstoffdruck im Autoklaven in Gegenwart von Katalysatoren wie Nickel u. dgl. leicht im Kern hydrieren³, Phenol zu Cyclohexanol C₆H₁₁OH und Kresol zu Methyleyclohexanol. Ersteres wird

¹ Kraemer u. Spilker: Muspratts Chemie, 4. Aufl., Bd. 8, S. 45. 1900.

² Kraemer u. Spilker: ebenda S. 43.

³ Sabatier: Die Katalyse in der organischen Chemie; L. Brunel: Compt. rend. Acad. Sciences **141**, 1245 (1906).

unter dem Namen Hexalin, letzteres, ein Gemenge der drei isomeren Methylcyclohexanole, unter dem Namen Methylhexalin in den Handel gebracht¹. Beide Produkte riechen campher- bzw. mentholartig und haben folgende Konstanten:

	d_{20}	Kp. °C	Flammp.	n_D^{20}	Acetylzahl
Hexalin $C_6H_{11}OH$. .	0,949—0,951	158—161	68	1,4680	380—390
Methylhexalin $C_7H_{13}OH$	0,918—0,924	160—175	68	1,4635	340—350

Hexalin wie auch Methylhexalin sind sehr gute Lösungsmittel für Fette, Öle, Harze, Kautschuk und ergeben mit Türkischrotölen oder mit wässrigen Seifenlösungen gewöhnlicher Fettsäuren klare Lösungsgemische, während sie sich in Alkalien im Gegensatz zu Phenolen nur schwer lösen. Hexalin-Seifenlösungen (Cycloran, Savonade, Neomerpin u. a.) besitzen ebenfalls ein sehr beträchtliches Emulsions- und Lösungsvermögen für Fette, fette Öle, Mineralöle und Wachse (s. auch S. 858) und sind daher von zunehmender technischer Bedeutung².

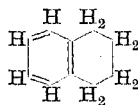
Auch das Hexalinacetat hat sich als Lösungsmittel für Lacke und Kunstharze sowie als Lösungsmittel für Trockenstoffe zur Sikkativherstellung brauchbar gezeigt.

Cyclohexanon (Hexanon) $C_6H_{10}O$ und Methylhexanon $CH_3 \cdot C_6H_9O$, durch vorsichtige Oxydation oder katalytische Dehydrierung von Hexalin bzw. Methylhexalin erhalten, sind ebenfalls bekannte Lösungsmittel für Nitrocellulose, Harze und andere Lackgrundstoffe.

b) Hydrierungsprodukte des Naphthalins³.

Naphthalin läßt sich ebenfalls durch Wasserstoff unter Druck mit Nickel als Katalysator leicht hydrieren, wobei entweder durch nur teilweise Hydrierung Tetrahydronaphthalin, $C_{10}H_{12}$, von Schroeter⁴ Tetralin genannt, oder durch vollständige Hydrierung Dekahydronaphthalin, $C_{10}H_{18}$, kurz Dekalin genannt, entstehen.

Tetralin (Formel nebenstehend), Mol.-Gew. 132,15 (d_{15} 0,975, Kp. 205—207°, Flammp. 79°), schon seit langem bekannt⁵, wird erst seit 1917 als technisches Großprodukt gewonnen⁶. Seine Hauptverwendung hat es gegenwärtig als Ersatzmittel für Terpentinöl (s. S. 602). Tetralin wird ferner in der Leuchtgasherstellung verwendet, und zwar zur Verhütung der Abscheidung von Naphthalin im Rohrsystem⁷. Auch zum Waschen von Gasen zwecks Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel durch Absorption hat sich Tetralin bewährt⁸. Beträchtliche Mengen Tetralin dienen zur Herstellung von Emulsionen für verschiedenste Zwecke, wie Schädlingsbekämpfung, für Zwecke des Straßenbaues



¹ Hersteller: Deutsche Hydrierwerke A.-G., Rodleben bei Roßlau (Anhalt).

² Welwart: Chem.-Ztg. **47**, 727 (1923); W. Schrauth: Ztschr. angew. Chem. **35**, 25 (1922).

³ Vollmann: Farben-Ztg. **24**, 1689 (1919); **25**, 409 (1919); Schrauth u. Hueter: ebenda **25**, 535 (1919); Buchholz: Chem.-techn. Wehschr. **4**, 347 (1920).

⁴ Schroeter: Liebigs Ann. **426**, 1 (1922).

⁵ Bamberger u. Kitschelt: Ber. **23**, 1561 (1890); Strauß u. Lemmel: ebenda **46**, 232, 1051 (1913).

⁶ Hersteller: Deutsche Hydrierwerke A.-G., Rodleben bei Roßlau (Anhalt).

⁷ G. Weißenberger: Petroleum **26**, 855 (1930); Gas- u. Wasserfach **73**, 819 (1930); Schuster: ebenda **73**, 1009 (1930).

⁸ J. H. Brégeat: D.R.P. 387583 (1922).

(emulgierter Asphalt, Teerlösungen u. dgl.) und besonders für Wasch- und Beuchöle in der Textilindustrie¹. Schließlich bildet es das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Spreng-, Farb-, Arznei-, Desinfektionsstoffen, Schmierölen und anderen technisch wichtigen Produkten.

Dekalin (d_{20} etwa 0,885, Kp. 188—193°, Flammmp. 57°) besitzt benzinartigen Charakter und wird demzufolge in gewissen Spezialfällen dem stärker lösenden, benzolartigen Tetralin vorgezogen. Es ist nahezu geruchlos und läßt sich in ausgezeichneter Weise, z. B. mit stärker riechenden Terpentinölen, parfümieren.

c) Hydrierungsprodukte des Anthracens und Phenanthrens.

Octohydroanthracen (Octracen) und Octohydrophenanthren (Octanthren) lassen sich sowohl durch katalytische Hydrierung von Anthracen und Phenanthren als auch aus Tetralin durch Einwirkung von Aluminiumchlorid gewinnen². Über die technische Bedeutung dieser beiden Produkte sind die Untersuchungen noch nicht abgeschlossen.

Octohydroanthracen-sulfosäure besitzt fettspaltende Wirkung; ihre Salze sind als Netzmittel brauchbar.

3. Desinfektions- und Imprägnieröle³.

a) Desinfektionsöle.

α) Anstrichdesinfektionsöle (Carbolineum). Unter „Carbolineum“ versteht man schwere, zu desinfizierenden Anstrichen dienende, von Anthracen durch Abpressen befreite Steinkohlenteeröle (Grünöle), die zuweilen noch andere Holzkonservierungsmittel wie Chlorzink und Harze enthalten oder mit Chlor behandelt wurden⁴. Mineralöl, Ölgasteer, Wassergasteer usw. haben als Ersatz des Carbolineums bei weitem nicht die konservierende Kraft des Anthracenöls, weshalb der Nachweis der Paraffinkohlenwasserstoffe, z. B. durch Ausschütteln mit Dimethylsulfat (Valentasche Probe, s. S. 209), wichtig ist.

Nach Vorschrift der Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse, Essen, soll Carbolineum ein hochsiedendes Steinkohlenteeröl (d_{20} 1,08—1,11; bis 250° höchstens 10% Destillat) sein, das höchstens 1% Wasser und 10% saure Öle enthält und bei 15° satzfrei ist.

Der Name „Carbolineum“ (von carbo und oleum) soll keinerlei Beziehungen des Produktes zur Carbonsäure andeuten.

β) Pissoiröle sollen folgende Anforderungen erfüllen:

$d < 1$, damit das Öl als Geruchsverschluß wirkt.

Erstarrungspunkt: In Rücksicht auf die kalte Jahreszeit unter -10° .

Gehalt an Phenolen: Nicht unter 10%.

b) Imprägnieröle.

Imprägnieröl (Kreosotöl) wird aus dem Schweröl des Steinkohlenteers durch Destillation und Filtration erhalten.

¹ Linder: Das Perpentolverfahren in der Baumwollindustrie. Mellands Textilber. 1927, 353.

² Schroeter: Chem.-Ztg. 44, 758, 885 (1920); van Hulle: Inaug.-Diss. Aachen 1920.

³ Literatur: Lunge-Köhler: Steinkohlenteer, 5. Aufl., Bd. I, 606f.; Muspratt: Chemie, Bd. 5, S. 248f. 1896; Bd. 8, S. 60—61. 1900.

⁴ R. Avenarius: D.R.P. 46021 (1888).

Bei Prüfung der Frage, auf welche der vielen Bestandteile des schweren Steinkohlenteeröls seine hohe holzkonservierende Kraft zurückzuführen ist, hat man besonders die Bedeutung der Phenole, der Basen und gewisser neutraler Kohlenwasserstoffe (besonders des Naphthalins) für die holzkonservierenden Eigenschaften diskutiert und ist hierbei zu außerordentlich verschiedenen Ansichten gelangt¹. Feststehen dürfte, daß die hohe Konservierungsfähigkeit des Steinkohlenteeröls nicht zuletzt auf die Zusammenwirkung der chemisch und physikalisch zum Teil recht verschiedenen, im reinen Steinkohlenteer-Schweröl nebeneinander vorkommenden Körperklassen zurückzuführen ist.

Anforderungen des Deutschen Reichsbahnzentralamtes:

Reines Steinkohlenteerdestillat, d_{20} 1,04—1,15, muß bei $+30^{\circ}$ klar sein und beim Vermischen mit gleichem Volumen Krystallbenzol klar bleiben (höchstens Spuren ungelöster Stoffe zulässig). 2 Tropfen Öl sowie auch der Mischung müssen von mehrfach zusammengefaltetem Filtrierpapier vollständig aufgesogen werden, ohne mehr als Spuren, d. h. ohne einen deutlichen Flecken ungelöster Stoffe zu hinterlassen. Bei ununterbrochener Destillation dürfen bis 150° höchstens 3 Vol.-%, bis 200° im ganzen höchstens 10 Vol.-%, bis 235° im ganzen höchstens 20 Vol.-% Teeröl übergehen.

Mindestens 5 Vol.-% saure Bestandteile (in Natronlauge, $d = 1,15$ löslich), höchstens 1 Vol.-% Wasser (bei Anlieferung).

Bei den in den vorstehenden Bedingungen angeführten Grenzwerten sind sämtliche Toleranzen einschließlich der unvermeidlichen Prüffehler eingerechnet.

α) Das spez. Gew. wird mit der Spindel bei 20° bestimmt. Der Umrechnungsfaktor für bei höherer Temperatur bestimmte spez. Gew. beträgt 0,0007.

β) Die Destillationsprobe wird an 100 ccm Öl (abgemessen werden zur Füllung 102 ccm, von denen 2 ccm erfahrungsgemäß am Meßgefäß und Trichter hängen bleiben) in tubulierten gläsernen Retorten mit einem Rauminhalt von etwa 250 ccm, gemessen bis zum unteren Rande des etwa 25—28 cm langen Ablaufrohres, kontinuierlich ausgeführt; das Quecksilbergeß des Thermometers befindet sich 2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel bei Destillationsbeginn. Pro Minute sollen etwa 120 Tropfen übergehen, die im graduierten Meßzylinder von 100 ccm Inhalt aufgefangen und in Vol.-% abgelesen werden. Oberhalb 235° wird ohne Thermometer weiter destilliert, bis 85—90% Öl destilliert sind.

γ) Zur Bestimmung der sauren Öle schüttelt man im graduierten Schüttelzylinder von 250 ccm Inhalt das gemessene, mit 25 ccm Benzol nachgespülte Destillat (β) mit 100 ccm Natronlauge ($d = 1,15 = 13,5\%$ NaOH), welche mit Kochsalz gesättigt ist. Nach 1 h wird die Volumenzunahme der Laugenschicht unter Abzug eines etwaigen Wassergehalts des Destillats unmittelbar als Maßstab (Vol.-%) für den Gehalt an sauren Ölen abgelesen.

δ) Prüfung auf feste Stoffe. Das Öl wird in einer etwa bis zur Hälfte gefüllten Porzellanschale von 10 cm Ø unter Umrühren auf etwa 45° erhitzt. Sobald die Temperatur des Öles wieder auf 30° gesunken ist, gießt man 20 ccm in einen Meßzylinder, fügt 20 ccm Benzol hinzu und schüttelt kräftig um. Die Lösung prüft man durch Augenschein sowie in der oben angegebenen Weise mit Filtrierpapier auf ungelöste Stoffe.

¹ Vgl. S. Boulton: Appendix zu „The antiseptic treatment of timber“ (Instit. of Civ. Engin., 1884); Diskussion und Korrespondenz hierzu (1909); F. C. Henley: Recent tests of creos. wood poles. Paris 1910; R. Nowotny: Österr. Chem.-Ztg. 1913, 93; Shakell: Amer. Wood Preserv. Assoc. 1916; E. Bateman: A theory on the mechanism of the protection of wood by preservation (Proceedings Amer. Wood Preserv. Assoc. 1920); Bub-Bodmar u. Tilger: Die Konservierung des Holzes in Theorie und Praxis, S. 764. Berlin 1922; F. Moll: Entwicklung der deutschen Holzimprägnierungsindustrie von 1838—1924: Ztschr. angew. Chem. 37, 395 (1924); J. Dehnst: ebenda 41, 355 (1928).

4. Heizöle.

Heizöle für Feuerungszwecke sollen $d_{20} = 1,02-1,08$ und $Fp. > 65^{\circ}$ besitzen, nicht über 0,5 % Wasser enthalten und bei 0° satzfrei sein; feste Ausscheidungen sollen beim Anwärmen leicht in Lösung gehen. Bis 270° mindestens 13 % Destillat; Asche höchstens 0,05 %, Xylolunlösliches höchstens 0,2 %, Verkokungsrückstand höchstens 3 %; unterer Heizwert etwa 9000 cal/g (s. auch S. 252).

Als sog. gestrecktes Heizöl wird ein durch Zusatz von Pech gestrecktes Teeröl bezeichnet, welches aus 80 % Teeröl und 20 % Pech besteht. $Fp. > 75^{\circ}$, E_{20} höchstens 8. Das Öl soll bei $+8^{\circ}$ 2 h lang satzfrei sein und darf höchstens 4 % freien Kohlenstoff enthalten. Unterer Heizwert mindestens 8500 cal/g.

Die Siedeanalyse wird mit dem zur Benzolanalyse benutzten Apparat (Abb. 185, S. 575) ausgeführt. Bei schwersiedenden Ölen benutzt man ein Kupferkölbchen von 220 ccm Inhalt mit angeschweißtem kupfernen Rand ohne Asbestplatte.

Auf Satzfreiheit prüft man durch Erhitzen von 100 ccm Öl auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden aller Ausscheidungen und darauffolgendes 3std. Abkühlen auf die vorgeschriebene Temperatur unter öfterem Umrühren. Etwa entstehende Abscheidungen werden schnell abgenutscht und auf einem Tonteller trocken gesaugt.

Der Pechgehalt wird in gestrecktem Heizöl so ermittelt, daß 100 ccm Öl aus einer Glasretorte von 250 ccm Inhalt bis auf etwa 360° abdestilliert werden (Quecksilberkugel im Dampf). Es sollen hierbei mindestens 65 und höchstens 75 ccm Destillat übergehen. Das zurückbleibende Pech muß einen Erweichungspunkt K.-S. 30—75° zeigen.

Der Gehalt an freiem Kohlenstoff wird durch Lösen von 25 g Öl in 25 ccm heißem Xylol und Abfiltrieren des Unlöslichen auf gewogenem Filter unter erschöpfendem Nachwaschen mit heißem Xylol bestimmt.

Flammpunkt. Die Bestimmung geschieht im o. T., soweit nicht die Bestimmung im Pensky-Martens-Apparat vorgeschrieben ist.

5. Treiböle.

Lieferbedingungen der Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse, Essen, s. S. 255, Tabelle 62.

6. Steinkohlenschmieröle.

Die Steinkohlenschmieröle (sog. Teerfettöle) werden aus der zwischen 270 und 360° siedenden Teerfraktion (Anthräcenöl) durch besondere Eindickungsprozesse, z. B. Erhitzung unter Rückfluß, Autoklavenbehandlung, Einwirkung von Kondensationsmitteln, Behandeln mit Schwefel¹ usw., gewonnen und, soweit sich beim Stehen Rohanthracen usw. ausscheidet, durch Abkühlung und Filtration von diesem befreit. Es werden so Schmieröle erhalten, welche den in Tabelle 84, S. 358, wiedergegebenen Anforderungen an solche Öle genügen.

Da die Teerfettöle in dünner Schicht zum Eindicken neigen, ist auf gute Wartung der zu schmierenden Flächen und Ölzuführungskanäle zu achten.

Bedingung und Voraussetzung für die Anwendung sind:

1. Die zu schmierenden Teile sollen in gutem Zustande sein;
2. sie sollen sauber sein und zeitweilig ausgewaschen werden;

¹ F. Schreiber: Ztschr. angew. Chem. **34**, 425 (1921).

3. Steinkohlenschmieröl soll grundsätzlich nicht mit Ölen anderer Art gemischt werden, daher sollen auch die zu schmierenden Teile vor seiner Verwendung gut ausgewaschen werden;

4. die Schmierstellen dürfen nicht über 60° C warm werden.

Beim Vermischen von Steinkohlenschmierölen mit Mineralschmierölen, insbesondere asphalthaltigen Erdölprodukten, können unter Umständen störende Abscheidungen von Asphalt und Anthracen eintreten.

Auch Schmierfette, aus solchen Ölen hergestellt, kommen als „Wagenfette“ oder „Spritzfette“ in den Handel.

Die Öle dienen zur Schmierung aller Arten von Maschinenlagern, Gleitflächen, Achsen, sofern nicht zu großer Druck, Hitze oder zu große Kälte bei der Benutzung in Frage kommen; sie sind daher zur Zylinderschmierung sowohl bei Dampfmaschinen wie bei Motoren und Kältemaschinen nicht geeignet, wohl aber bei genügend sorgfältiger Herstellung für Ringschmierlager bei Transmissionsen, Kurbelwellenlager, Eisenbahn- und Kleinbahnachsen, Pumpen usw.

Die Prüfung der Steinkohlenschmieröle erfolgt gemäß Kap. 1 und 2. Lieferbedingungen für Steinkohlenschmieröle nach „Richtlinien“ s. S. 358.

Saure Öle werden gemäß S. 538, β) bestimmt, jedoch unter Verwendung eines 250 ccm fassenden, in 1 ccm geteilten Schüttelzylinders und von je 100 ccm Natronlauge und Öl und 50 ccm Benzol¹. Je 1 ccm Zunahme der Laugen-schicht entspricht somit 1 Vol.-% saurem Öl.

Ausscheidungen: 100 g Öl werden auf dem Wasserbade bis zur völligen Klarflüssigkeit erhitzt, dann auf 0° abgekühlt und 2 h bei dieser Temperatur belassen. Etwaige Ausscheidungen werden rasch abgenutscht und durch Aufstreichen auf einen Tonteller trocken gepreßt¹.

7. Klebmassen für Teerpappdächer. (Holzzement.)

Die Teerdachpappe wird auf dem Dache verlegt, indem die einzelnen Pappbahnen mit Hilfe einer Klebmasse an den Rändern zusammengeklebt werden, um auf diese Weise eine einheitliche, wasserdichte Dachfläche zu schaffen. Bei der Herstellung von mehrlagigen Dächern werden ganze Pappbahnen übereinandergeklebt. Klebmasse wird auch verwendet beim Verlegen von Dachpappe auf massiver Decke, z. B. Beton, auf den die untere Lage aufgeklebt wird.

Diese Klebmasse stellt eine Art Weichpech dar. Bei ihrer Herstellung muß darauf gesehen werden, daß ein geschmeidiges, bei hoher Temperatur nicht fließendes und bei niedriger Temperatur nicht brechendes Erzeugnis verwendet wird. Praktisch hat sich herausgestellt, daß ein Steinkohlenteer-erzeugnis vom Erweichungspunkt 30–45° (je nach der Jahreszeit) hierzu besonders geeignet ist.

Der sog. „Holzzement“² diente ursprünglich vornehmlich zum Verkleben der einzelnen Papierlagen des Haeuslerschen Holzzementdaches. Er wird nach verschiedenen Rezepten aus Steinkohlenteer hergestellt, z. B. durch

¹ „Richtlinien“, 5. Aufl., S. 85.

² Köhler-Graefe: Die Asphalte 1913; J. Marcusson: Die natürlichen und künstlichen Asphalte, 2. Aufl. 1931; Malchow-Mallison: Die Industrie der Dachpappe, S. 82. Halle

Schwefelung oder Behandlung mit Sauerstoff; hierdurch kann man den Erweichungspunkt erhöhen, ohne die Zähigkeit stark zu beeinträchtigen. Zur Erhöhung der Klebekraft wurden häufig noch dickflüssige Harzöle sowie Kolophonium in wechselnden Verhältnissen zugesetzt.

In neuerer Zeit werden derartige Präparate kaum noch verwendet; an ihre Stelle sind gewöhnliche Klebmassen mit guter Bindekraft getreten.

Anforderungen.

Gute Klebmasse soll teigartig sein und glänzend aussehen; sie darf beim Erhitzen nicht schäumen oder infolge von Gegenwart freien Schwefels größere Mengen H_2S entwickeln. Diese Erscheinungen sind entweder durch Wassergehalt oder dadurch bedingt, daß der Schwefel bei zu niedriger Temperatur zugesetzt und nicht genügend gebunden wurde. Größere Mengen leichtflüchtiger Bestandteile sollen nicht zugegen sein; ferner soll die Klebmasse bei 90° völlig dünnflüssig sein und somit Aufbringung eines dünnen Anstriches ermöglichen. Ihre Klebkraft soll sehr hoch sein; zwei mit der Klebmasse bestrichene Lagen Papier sollen dauernd fest verbunden sein. Ein Gehalt an Paraffin und paraffinölhaltigen Substanzen gilt als Nachteil.

Prüfung.

Chemische Zusammensetzung, physikalische und mechanische Eigenschaften werden nach S. 408f. geprüft.

Insbesondere sind festzustellen: Erweichungs- und Tropfpunkt (S. 45 u. 408), Gehalt an Gesamtschwefel (S. 100f.), an Harz (S. 428), an Naturasphalt (S. 454), Penetration (S. 412), Duktilität (S. 415), ferner Kleb- und Haftfähigkeit.

Zur chemischen Prüfung der Klebmasse ist unter anderem auch der Gehalt an bituminöser Substanz durch Extraktion mit Chloroform festzustellen. Die chloroformlöslichen Anteile enthalten neben Teer noch gegebenenfalls Asphalt, Harz, Paraffin und gebundenen Schwefel. Teer und Asphalt werden durch ihre Unlöslichkeit in absolutem Alkohol von den letzteren Stoffen getrennt, das Paraffin scheidet sich beim Abkühlen der heißen alkoholischen Lösung aus.

In Benzol ungelöst bleiben anorganische Stoffe, ein Teil des freien Schwefels und freier Kohlenstoff. Der Schwefel kann durch Behandeln des Rückstandes mit CS_2 , der Gehalt an freiem Kohlenstoff durch Glühen des gewogenen schwefelfreien Rückstandes ermittelt werden.

Zur Ermittlung der Klebfähigkeit wird die auf 150° erhitzte Klebmasse mittels Pinsel auf Dachpappestreifen von 20×5 cm 1 mm dick aufgetragen und ein zweiter gleich großer Streifen Dachpappe daraufgedrückt. Wenn nach 24std. Liegen der Streifen bei Zimmertemperatur diese nicht voneinander loszureißen sind, ohne daß das Fasermaterial selbst zerrissen wird, gilt die Klebmasse als gut und brauchbar.

Die Streichbarkeit wird mit einem kurzhaarigen, kräftigen kleinen Pinsel ermittelt; es soll dabei ein glatter Strich ohne Rillen erzielt werden.

8. Destillierter und präparierter Teer. Straßenteer.

Durch Abdestillieren der leichteren Öle aus Rohteer erhält man als mehr oder weniger eingedickten Rückstand den sog. destillierten Teer, durch Vermischen von Pech mit Teerölen den präparierten Teer. Aus einem gegebenen Rohteer kann man verschiedene „destillierte“ Teere nur durch verschieden weit getriebenes Abdestillieren erzeugen, ist also eng an die Zusammensetzung des vorliegenden Rohteers gebunden; die Zusammensetzung und Eigenschaften „präparierter“ Teere kann man dagegen durch Variation der Mischungsverhältnisse von Pechen und Ölen in weiteren Grenzen den jeweils gestellten Anforderungen anpassen.

Über die Verwendung von präpariertem Teer für Dachpappen u. dgl. s. S. 463. Besonders wichtig ist seine Verwendung beim Straßenbau als Bindemittel, zur Oberflächenbefestigung und zur Staubverhütung. Die von der Zentralstelle für Asphalt- und Teerforschung, Berlin, und dem Deutschen Straßenbau-Verband gemeinsam ausgearbeiteten Normen für Straßenteere zeigt Tabelle 134.

Tabelle 134. Deutsche Vorschriften für Straßenteere¹.

Geforderte Eigenschaft	Straßenteer		Anthracenölteer ²		
	I	II	60/40	65/35	70/30
Äußere Beschaffenheit	Angabe, ob der Teer glatt, glänzend und gleichmäßig oder rau, matt, körnig und ungleichmäßig; ob bei 15–20° flüssig, weich, knetbar oder fest und spröde; Art und Stärke des Geruchs				
Viscosität im Straßenteer-Konsistometer sec	10–17 (b. 30°)	20–100 (b. 30°)	20–70 (b. 30°)	15–40 (b. 40°)	40–80 (b. 40°)
Wasser, höchstens Gew.-%	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Destillat bis 170° (Leichtöl), höchstens Gew.-%	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Destillat 170–270° (Mittelöl) Gew.-%	9–17	8–16	1–10	1–8	1–6
Destillat 270–300° (Schweröl) Gew.-%	4–12	6–12	4–12	3–10	2–8
Destillat über 300° (Anthracenöl), umgerechnet ³ Gew.-%	14–27	12–26	17–31	17–27	15–25
Pechrückstand (auf Erweichungspunkt 67° umgerechnet ³) Gew.-%	55–65	60–70	56–64	61–69	66–74
Phenole, höchstens Vol.-%	3	3	3	2	2
Naphthalin (einschl. Versuchsfehler), höchstens Gew.-%	4	4	3	3	2
Rohanthracen (dgl.), höchstens Gew.-%	3	3,5	3	3,5	4
Freier Kohlenstoff (mit Benzol nach S. 563 bestimmt) Gew.-%	5–16	5–18	5–16	5–18	5–18
Spez. Gew. bei 25°, höchstens . . .	1,22	1,24	1,22	1,24	1,25

Die Prüfung der Straßenteere auf die in Tabelle 134 angegebenen Eigenschaften erfolgt im wesentlichen nach den bereits beschriebenen Methoden. Für die

¹ Deutscher Straßenbau-Verband: Vorschriften für die Beschaffenheit, Probenahme und Untersuchung von bituminösen Bindemitteln im Straßenbau, 5. Ausgabe, 1933, S. 9.

² Die Zahlen geben das ungefähre Mischungsverhältnis von Pech zu Öl an.

³ Die Destillation ist so weit zu treiben, daß das zurückbleibende Pech einen Erweichungspunkt zwischen 60 und 75° zeigt. Die Umrechnung auf Erweichungspunkt 67° erfolgt so, daß man für je 1,5°, die der gefundene Erweichungspunkt über oder unter 67° liegt, 1% des gefundenen Pechgehalts zuzählt bzw. abzieht. Der gefundene Anthracenölgehalt wird um den entsprechenden Betrag erniedrigt bzw. erhöht.

Destillationsprüfung ist ein Kolben von besonderen Abmessungen (Abb. 186) vorgeschrieben, aus dem 250—300 ccm Straßenteer mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen pro sec destilliert werden. Die Viscosität wird üblicherweise mit dem von der British Road Tar Association eingeführten Straßenteerkonsistometer bestimmt, einem nach dem Prinzip des Engler-Viscosimeters (S. 20) gebauten, aber mit wesentlich weiterem Ausflußrohr (10 mm) versehenen Apparat¹. Man füllt etwa 125 ccm Teer ein und bestimmt die Ausflußzeit von 50 ccm. Bezüglich weiterer Einzelheiten der Straßenteeruntersuchung sei auf die erwähnten Normen sowie auf den Abschnitt „Straßenteer“ in Berl-Lunge² verwiesen. Bestimmung von Naturasphalt in Mischung mit Straßenteer s. S. 454, Normen für Teeremulsionen s. S. 464.

9. Cumaronharz.

Herstellung, chemische und physikalische Eigenschaften.

Cumaronharze³ sind die beim Waschen des Rohbenzols mit konz. Schwefelsäure entstehenden Polymerisations- bzw. Kondensationsprodukte des Cumarons $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ O \end{smallmatrix} > CH$, Kp.

168,5—169,5°, aus Fraktion 168—175°,

des Indens $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH$, Kp.

182,2—182,4°, aus Fraktion 175—185°, sowie anderer ungesättigter Bestandteile des Rohbenzols.

Es kommen von solchen noch in Betracht das Styrol $C_6H_5CH:CH_2$, Kp. 144°, welches in das polymere Metastyrol übergeht, sowie Cyclopentadien und Dicyclopentadien. Die aus diesen Verbindungen gebildeten Harze sind im Gegensatz zum reinen Cumaronharz in Aceton schwer löslich.

Nach Beseitigung der Waschsäure aus dem gesäuerten Rohbenzol mit Wasser, Natronlauge und Wasser wird der Rückstand destilliert, wobei das Cumaronharz als Blasenrückstand hinterbleibt. Die verschiedenen Cumaronharze des Handels bilden hellgelbe bis dunkelbraune, flüssige bis springharte Massen; sie sind um so wertvoller, je heller und härter sie sind.

Je höher der Gehalt eines Cumaronharzes an äther-alkohol-unlöslichen Harzen ist, desto höher liegt unter sonst gleichen Umständen der Erweichungspunkt.

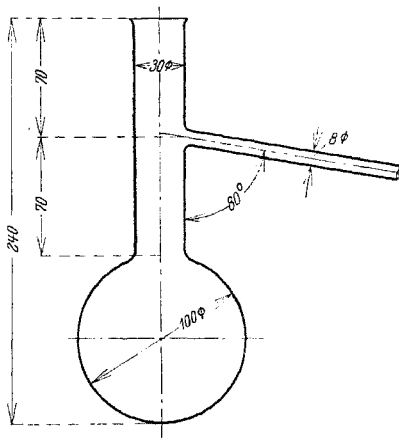


Abb. 186. Kolben zur Destillation von Straßenteer.

¹ Genaue Beschreibung des Apparates s. Mallison: Der Straßenbau **20**, 94 (1929); H. Schmidt: ebenda **20**, 229 (1929).

² Berl-Lunge: Chem.-Techn. Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. Bd. 4, S. 354f. Berlin: Julius Springer 1933. Über Chemie, Anwendung und Untersuchung von Straßenteeren und Teeremulsionen vgl. auch die sehr eingehende Übersicht von H. Wagner: Angew. Chem. **46**, 263 (1933).

³ Kraemer u. Spilker: Ber. **23**, 78 u. 3276 (1890); **33**, 2257 (1900); s. auch Störmer u. Boes: ebenda **33**, 3013 (1900); Bottler: Kunststoffe **5**, 277 (1915); Herstellung und Eigenschaften von Kunstharzen. München: J. F. Lehmann 1919; Krumbhaar: Farben-Ztg. **21**, 1086 (1915/16); C. Ellis u. L. Rabinovitz: J. ind. engin. Chem. **8**, 797 (1916); Chem. News **116**, 104 (1917); Ztschr. angew. Chem. **32**, 70 (1919); E. Stern: ebenda **32**, 246 (1919); Marcusson: Chem.-Ztg. **43**, 93, 109, 122 (1919); Gläser: Petroleum **15**, 161 (1919).

Die in Äther-Alkohol lösliche Modifikation des Indenharzes erniedrigt den Erweichungspunkt beträchtlich. Die Kondensationsprodukte des Styrols bedingen durch ihre Dickflüssigkeit eine zähe Beschaffenheit der Cumaronharze.

Die Fraktion 155—185° von Urteer-Kohlenwasserstoffen lieferte bei der Behandlung mit Schwefelsäure kein Cumaronharz, wohl aber das von 155—185° siedende Crackdestillat der Phenole des Urteers ein gelbes, hartes Harz¹.

Während Cumaron beim Behandeln mit alkoholischer Kalilauge Oxyphelessigsäure und Oxypheyläthylalkohol neben anderen Verbindungen liefert, sind Cumaronharze gegen Alkalien (5%ige Sodalösung, 1—5%ige Ätznatronlösung, 10%iges Ammoniak) im allgemeinen beständig. Bei längerer Einwirkung von 5%iger Natronlauge in der Wärme tritt eine Einwirkung ein, die jedoch, auch bei Anwendung von alkoholischer Natronlauge, nicht bis zur Verseifung führt.

Die Cumaronharze sind in 90%igem und absolutem Alkohol sowie in Leinöl wenig löslich, gut in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, etwas weniger gut in Benzin und Terpentinöl; weiches Cumaronharz löst sich auch in Benzin und Terpentinöl gut auf. Die Lösungen der härteren Sorten hinterlassen, auf Weißblechtafeln zum Verdunsten gebracht, bernsteingelbe bis rotbraune glänzende Überzüge, die beim Ritzen mit einer Stahlnadel fast glatte Strichlinien ergeben, und auch genügende Elastizität besitzen, d. h. beim Hin- und Herbiegen der Weißblechplatten weder Risse in den Harzanstrichen noch ein Abblättern der letzteren zeigen. Alle diese Produkte geben bei der Storch-Morawskischen Reaktion positives Resultat, so daß diese zum Nachweis von Kolophonium in Cumaronharz nicht geeignet ist. Die Säurezahl der Cumaronharze² beträgt 1,2 bis 5,8, die Verseifungszahl 5,1—11,8. Die in Petroläther schwer löslichen Säuren lösen sich bei Gegenwart von Fettsäuren leichter. Durch lstd. Erhitzen werden sie in Petroläther schwerer löslich, die Säurezahl sinkt stark, während die Verseifungszahl sich kaum ändert; infolge der schweren Löslichkeit der erhitzten Säuren in Petroläther lassen sie sich leicht von Fett- und Harzsäuren trennen.

Verwendung.

Die früher wenig beachteten Cumaronharze sind heute von erheblicher technischer Bedeutung. Man verwendet sie in der Lack- und Firnisindustrie, zur Herstellung von Polituren, Imprägnierungsmitteln, Kitten, zu Klebezwecken, für Druckfarben usw.

Gegenüber Leinölfirnissen haben Cumaronharze den Nachteil geringerer Elastizität und Wetterbeständigkeit; nach völligem Trocknen wird die Farbschicht durch einen zweiten Anstrich wieder aufgeweicht.

In der Druckfarbenindustrie verwendet man gewisse dickflüssige Cumaronharzmarken, für hochwertige Drucke im Gemisch mit Standöl, für Zeitungsdruck in Mischung mit Mineralöl.

Durch tierischen Leim oder etwas Harzseife emulgierte Cumaronharze dienen zum Leimen von Papier.

Zur Herstellung von Wagenschmieren, Raupenleim bzw. Fliegenleim eignen sich die dunkleren weichen Cumaronharzsorten.

Prüfung.

Die Beurteilung der verschiedenen Marken Cumaronharze erstreckt sich einmal auf Untersuchung der Farbe ihrer Benzollösungen, welche mit einer Lösung von Kaliumbichromat in Schwefelsäure in bezug auf Helligkeit (nicht aber hinsichtlich des Farbtones) verglichen wird, andererseits auf Prüfung der Härte bzw. Konsistenz.

¹ Gluud u. Breuer: Gesamm. Abhandl. Kenntn. Kohle 3, 238 (1919).

² H. Wolff: Farben-Ztg. 23, 307 (1917/18).

a) Farbe.

α) Herstellung der Vergleichslösung. 1,5 g reines Kaliumbichromat werden in 100 ccm 50%iger Schwefelsäure gelöst.

β) Harzlösung. 1—1,5 g Harz werden im Reagensglas auf 0,1 g genau abgewogen, bei weichen und zähflüssigen Harzen wägt man zur bequemen Verteilung des Harzes gleich einen Glas- oder Holzstab (Streichholz) mit. In das Reagensglas gießt man so viel Benzol aus einem Meßzylinder, daß auf je 0,1 g Harz 1 ccm Benzol kommt, die Lösung also 10%ig ist, was bei vielen Harzen genügt; bei anderen Harzen muß die Lösung verdünnt werden, so daß sie 3 $\frac{1}{2}$ - oder 5%ig wird.

γ) Der Vergleich der frisch bereiteten Lösungen der hellen Harze mit der Bichromatlösung muß so erfolgen, daß die Lösungen in Reagensröhren von gleicher Dicke nebeneinander im durchfallenden Tageslicht betrachtet werden, mit dem Himmel als Hintergrund, und daß dabei wie oben angegeben nur auf eine gleiche Helligkeit, nicht aber auf den Farbton selbst geachtet wird.

Für die Unterscheidung der dunkleren Harze (braun, dunkel, schwarz) ist das Durchschimmern von künstlichem Licht (50 HK Glühbirne, Spirituslicht usw.) in einer Entfernung von 0,5 m durch die im 15 mm weiten Reagensglas befindliche Lösung der Vergleichsmaßstab. Seitliches Licht wird durch Einstellen des Glases in ein Holzklötzchen, in das zwei gegenüberliegende Fenster eingeschnitten sind, abgeblendet.

δ) Grenzwerte der Farbenhelligkeit:

Farbengruppe „Hell“ gegen „Hellbraun“: Die 10%ige Lösung darf nicht dunkler sein als die Bichromatlösung.

Farbengruppe „Hellbraun“ gegen „Braun“: Die 3 $\frac{1}{2}$ %ige Lösung darf nicht dunkler sein als die Bichromatlösung.

Farbengruppe „Braun“ gegen „Dunkel“: Das künstliche Licht muß durch die 10%ige Lösung noch durchschimmern.

Farbengruppe „Dunkel“ gegen „Schwarz“: Das künstliche Licht muß durch die 5%ige Lösung noch durchschimmern.

Als „schwarz“ gelten demnach alle Harze, durch deren 5%ige Lösung das künstliche Licht nicht mehr durchschimmert.

Zur Beurteilung sehr heller Harze werden jedoch auch konzentriertere Lösungen (25%ig oder 50%ig) benutzt. Für helle und überhelle Arten gilt das folgende Schema:

Art	01:	10%ige Lösung heller als 3 g $K_2Cr_2O_7$
Art	001:	10%ige Lösung heller als 1 g $K_2Cr_2O_7$
Art	0001:	25%ige Lösung heller als 1 g $K_2Cr_2O_7$
Art	00001:	50%ige Lösung heller als 1 g $K_2Cr_2O_7$

b) Härte und Konsistenzprobe.

α) Für springharte, harte und mittelharte Harze bestimmt man den Erweichungspunkt nach der Methode von Kraemer-Sarnow (s. S. 408). Als „springhart“ gelten Harze mit Erweichungspunkt > 50°, als „hart“ solche mit Erweichungspunkt 40—50°, als „mittelhart“ mit Erweichungspunkt 30—40°.

β) Für weiche und zähflüssige Harze: Nageltauchprobe. Man verwendet die im Handel befindlichen, in ganz Deutschland in gleichmäßiger Beschaffenheit zu erhaltenden sog. 5zölligen runden Drahtstifte (Handelsbezeichnung 23/60), welche 130 mm lang und 23—24 g schwer sind. (Für Schiedsanalysen 23 g schwere Nägel.) Das zu untersuchende Harz muß in ein Gefäß von wenigstens 8—10 cm Ø mindestens 15—20 cm hoch eingefüllt sein und, nötigenfalls durch Einstellen in Wasser, auf genau 20° gehalten werden. Auch die Nägel müssen dieselbe Temperatur haben und dürfen nicht etwa durch längeres Halten in der Hand höher erwärmt sein.

Man faßt den Nagel mit dem Daumen und Zeigefinger der linken Hand am Kopfe und hält ihn senkrecht über die Harzprobe, während die rechte Hand eine einfach gebogene Drahtschlinge von 10—20 mm Ø, als Führung gegen das Umfallen des Nagels beim Loslassen und zur Beibehaltung senkrechter Nagelstellung beim Einsinken, von unten herauf bis nahe an den Kopf des Nagels heraufschiebt.

Von dem Augenblick an, in welchem die linke Hand den Kopf des Nagels losläßt, der mit der Spitze eben die Oberfläche berührt, zählt man mit einer Sekundenuhr die Anzahl der Sekunden, innerhalb deren der Kopf des Nagels beim Einsinken in das Harz die Harzmasse selbst berührt.

Als Grenze zwischen mittelhart und weich gilt ein Erweichungspunkt von 300 nach Kraemer-Sarnow (s. o.).

Als Grenze zwischen „weich“ und „zähflüssig“ gilt eine Eintauchzeit bei der Nageltauchprobe von 500 sec, als Grenze zwischen „zähflüssig“ und „flüssig“ eine Eintauchzeit von 100 sec.

Bei Schiedsanalysen gilt das Mittel aus 3 Bestimmungen.

Tabelle 135. Einteilung von Cumaronharzen nach Härte und Helligkeitseigenschaften¹.

Marke	Erweichungspunkt °C	Eintauchzeit sec bei der Nageltauchprobe	Hell 10% ige Lösung nicht dunkler als 1,5 g $K_2Cr_2O_7$	Hellbraun $3\frac{1}{2}\%$ ige Lösung nicht dunkler als 1,5 g $K_2Cr_2O_7$	Braun Künstliches Licht schimmert durch 10% ige Lösung	Dunkel Künstliches Licht schimmert durch 5% ige Lösung	Schwarz Künstliches Licht schimmert nicht mehr durch 5% ige Lösung
Springhart	> 50	—	1	2	3	4	5
Hart	40—50	—	6	7	8	9	10
Mittelhart	30—40	—	11	12	13	14	15
Weich	< 30	> 50	16	17	18	19	20
Zähflüssig	—	< 500	21	22	23	24	25
		> 100					
Flüssig	—	< 100	26	27	28	29	30
Cumaronharzhaltige Rückstände			31 Harzgehalt 27—35%	32 Harzgehalt 20—27%	33 Harzgehalt unter 20%	34 Harzgehalt 20 bis 50%, technisch frei von Phenolnatron, Wassergehalt höchstens 2%	

c) Prüfung der „Rückstände“. Als cumaronharzhaltige Rückstände, Öle od. dgl. sind ohne Rücksicht auf die Fabrikbezeichnungen solche Erzeugnisse anzusprechen, welche bei der nach folgender Vorschrift ausgeführten Wasserdampfdestillation weniger als 50 % Cumaronharzgehalt ergeben. Diese Destillationsprobe muß ausgeführt werden, wenn die Nageltauchprobe eine Zahl von 5 sec oder weniger ergab.

100 g Rückstände werden in einem Destillierkolben von 350 ccm mit direkter Flamme bis 200° abdestilliert (Thermometerkugel dicht unter dem absteigenden Rohr des Kolbens). In der Vorlage, einem 25-cm-Meßzylinder, kann der Wassergehalt und der Gehalt an bis 200° übergehenden Ölen direkt abgelesen werden.

Das Thermometer wird nun in das Cumaronharz eingesenkt und möglichst trockener Wasserdampf eingeleitet (Temperatur im Harz 190—200°). Nachdem 125 ccm Wasser übergegangen sind, wird die Temperatur des Kolbens auf 245 bis 250° gesteigert, und es werden nochmals 125 ccm Wasser überdestilliert. Der Kolbenrückstand wird als Harzgehalt gewogen.

d) Wassergehalt wird durch Destillation von 100 g Harz mit Xylol bestimmt (s. S. 117).

Das Cumaronharz soll technisch wasserfrei sein. Der zulässige Höchstgehalt an Wasser beträgt

für die Arten	1—15	höchstens 1%
„ „ „	16—20	„ 2%
„ „ „	21—30	„ 3%
„ „ „	31—33	„ 5%
„ „ Art	34	„ 2%.

e) Alkaligehalt wird durch Auskochen des Harzes mit destilliertem Wasser und Titration des wässrigen Auszuges mit Phenolphthalein als Indicator bestimmt.

¹ Die Zahlen in der Tabelle bezeichnen die Nummer der Handelsmarke.

f) Säuregehalt kann sowohl von freier Schwefelsäure wie von Sulfon- oder Alkylschwefelsäuren herrühren. Die Gesamtmenge freier Säuren bestimmt man durch Ausschütteln einer Lösung von 10—20 g Harz in 50 ccm Benzol oder Xylol mit heißem Wasser und Titration des wässrigen Auszuges mit Lauge.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure (einschließlich etwa anwesender Alkalisulfate) fällt man den wässrigen Auszug in üblicher Weise mit BaCl_2 und HCl .

Um die organisch gebundene Schwefelsäure¹ zu bestimmen, dampft man die nach Abfiltrieren des BaSO_4 erhaltene Lösung unter Zusatz von einigen ccm konz. Kalilauge ein, erhitzt den Rückstand zum Schmelzen, wodurch die Sulfon- bzw. Alkylschwefelsäuren in K_2SO_4 übergeführt werden, und fällt nun abermals in üblicher Weise mit BaCl_2 und HCl .

Zur Bestimmung der Gesamtmenge an freier und gebundener H_2SO_4 verseift man 15 g Harz mit überschüssiger 2-n alkoholischer Kalilauge, dampft die Lösung ein und schmilzt den Rückstand unter Zusatz von Salpeter. Die erkaltete Schmelze nimmt man mit verdünnter HCl auf, filtriert die Lösung und bestimmt im Filtrat die H_2SO_4 als BaSO_4 .

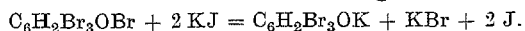
g) Fremde Beimengungen wie Pech, Asphalt, Säureharz, die absichtlich als Verfälschung des Cumaronharz beigemischt sein können, werden nach Mallison wie folgt nachgewiesen:

10 g Harz werden in 100 ccm gereinigtem Benzol gelöst und mit 100 ccm konz. H_2SO_4 2 min lang in einem Scheidetrichter geschüttelt. Man läßt dann längere Zeit genügend absitzen, trennt die Säureschicht von der Benzollösung ab und schüttelt sie erneut mit 50 ccm Benzol aus. Die vereinigten Benzollösungen werden aus einem gewogenen Fraktionierkolben abdestilliert und die letzten Reste Benzol durch Erwärmen im Vakuum entfernt. Die zurückbleibende Menge Harz stellt den durch H_2SO_4 nicht angegriffenen Teil des Ausgangsproduktes dar. Cumaronharze können nach Abzug des Wassergehaltes bis zu etwa 20% schwefelsäurelösliche Anteile ergeben. Wird diese Grenze überschritten, so besteht die Wahrscheinlichkeit, daß kein reines Cumaronharz vorliegt.

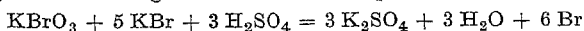
h) Phenolnatron, herrührend von der Natronwäsche (s. S. 585), darf höchstens in einer Menge von 1% zugegen sein.

50 g Harz werden mit etwa 200 ccm Benzol im Scheidetrichter geschüttelt, bis alles Harz gelöst ist, 300—350 ccm Wasser hinzugegeben und gut durchgeschüttelt. Die Phenolate gehen in die wässrige Lösung. Nach dem Absitzenlassen zieht man die wässrige Lösung in einen 1-l-Kolben ab, schüttelt die Harz-Benzollösung nochmals mit 200 ccm Wasser aus und wiederholt dies nochmals mit der gleichen Menge Wasser. Die zu 1 l aufgefüllte wässrige Lösung wird dann filtriert und in dem Filtrat nunmehr nach der Koppeschaarschen Methode der Phenolgehalt wie folgt bestimmt:

In eine mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehene Flasche bringt man 10 ccm der Phenollösung, 50 ccm einer KBr-KBrO_3 -Lösung (7 g KBr und 1,667 g KBrO_3 im Liter), dazu 15 ccm 50%ige H_2SO_4 und schüttelt kräftig um. Es scheiden sich Tribromphenol und Tribromphenolbrom ab. Nach etwa 10—15 min fügt man 10—15 ccm einer KJ -Lösung (125 g im Liter) hinzu, schüttelt um und titriert nach einigen Minuten das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und Stärkelösung als Indicator zurück. Das Tribromphenolbrom wird durch KJ unter Rückbildung des Tribromphenols bzw. seines Kaliumsalzes zerlegt:



Der angewandten Menge Kaliumbromat entsprechen nach der Gleichung:



30 ccm 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Andererseits entspricht 1 ccm 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,001934 g Phenolnatron oder 0,001567 g Phenol. (Die vorhandenen Kresole werden als Phenol berechnet.)

Durch einen der Bestimmung vorausgehenden blinden Versuch stellt man das Verhältnis der Kaliumbromidbromatlösung gegenüber der Thiosulfatlösung fest.

i) Zur qualitativen Unterscheidung der Cumaronharze von Pechen² behandelt man die Probe mit Aceton, in dem die Cumaronharze vollkommen löslich sind, Pech dagegen nur sehr wenig.

¹ H. Wolff: *Farbenztg.* 22, 918 (1917). ² Marcusson: l. c.

k) Zur Unterscheidung von Kunstharzen wird 1 g Substanz mit 3–5 g Natronkalk 2 h im Ölbad auf 260° erwärmt und dann mit warmem Wasser ausgezogen. Die alkalische Lösung gibt mit einigen Tropfen Diazobenzolsulfosäure oder frisch bereiteten Diazobenzolchlorids bei Cumaronharzen höchstens eine schwache Rotfärbung, bei Kunstharzen, die Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd sind, in der Regel einen Niederschlag von rotem Azofarbstoff. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure entsteht im ersten Fall ein geringer Niederschlag von Harzsäuren, im letzteren ein starker Niederschlag von Phenolen.

Die natürlichen Harze (Kolophonium, Kopal, Bernstein, Sandarak usw.) haben höheren Schmelzpunkt, höhere Säurezahl und Verseifungszahl (s. S. 924) als Cumaronharze (s. S. 586) und sind im Gegensatz zu letzteren optisch aktiv.

10. Phenolkondensationsprodukte¹.

Herstellung.

Aus Phenolen, sowie deren Derivaten bzw. anderen Steinkohlenteerprodukten, z. B. Naphthol, Resorcin, Naphthylamin, Naphthalin², Naphthalinsulfosäure, Phthalsäureanhydrid, einerseits und Formaldehyd bzw. Trioxymethylen oder Hexamethylentetramin andererseits werden bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien, insbesondere auch Ammoniak bzw. bei der Hydrolyse Basen abspaltenden alkalischen Salzen, als Katalysatoren schellack- bzw. harzähnliche Kondensationsprodukte erhalten, welche unter den — z. T. geschützten — Bezeichnungen „Bakelite“ von der Bakelite G. m. b. H., Berlin, „Neoresit“ von der August Nowack A.-G., Bautzen, „Albertole“ der Chemischen Fabrik Dr. Kurt Albert, Amöneburg, „Laccain“ von der Firma Blumer, Zwickau, usw. hergestellt werden. Es bilden sich Harze, die zum Teil andere Eigenschaften als die natürlichen Harze besitzen und diese in ihrem chemischen und elektrischen Verhalten weit übertreffen, so daß jetzt fast ausschließlich Kunstharze vom Charakter der Bakelite in der elektrotechnischen Isolier-Industrie nicht nur als Lacke, Pasten u. dgl., sondern vor allem auch im Verein mit mineralischen, vegetabilen und animalen Füllstoffen zur Herstellung von Isolierplatten, Schaltern u. dgl. angewendet werden. In reiner Form oder unter Zusatz von Füllstoffen benutzt man sie ferner zur Herstellung von Tassen, Tellern, Vasen, Billardbällen, Schirmgriffen, Halsketten, Rauchrequisiten usw., wobei der Vielseitigkeit der Farbeffekte keine Grenzen gesetzt sind.

Je nach der Dauer des Erhitzens bei der Kondensation unterscheidet man nach Baekeland, dem Erfinder des nach ihm genannten Bakelites, bei den Produkten der Bakelite G. m. b. H. das Bakelite A, das löslich in Spiritus, Aceton, Glycerin, Natronlauge und schmelzbar ist und beim weiteren Erhitzen in die unlösliche, aber noch plastische Form B übergeht, und das unlösliche und unschmelzbare Bakelite C, welches durch Erhitzen unter Druck im Autoklaven, dem sog. Bakelisorator, oder durch Erhitzen bei gewöhnlichem Druck entsteht und bei guter Herstellung eine besonders gute blasenfreie und auf der Drehbank nicht splitternde und gut zu bearbeitende Form eines harten Kunstharzes, z. B. Bernsteinersatz, darstellt.

Die Harze der Klasse A nennt Lebach³, der unabhängig von Baekeland die Vorgänge der Bakelitebildung studierte, allgemein „Resole“; die Harze der

¹ A. v. Baeyer: Ber. 5, 1095 (1872); 19, 3004, 3009 (1886); 25, 3477 (1892); 27, 2411 (1894); Kleeberg: Liebigs Ann. 263, 283 (1891); Baekeland: Chem.-Ztg. 33, 317, 326, 347, 358, 1268 (1909); 36, 1245 (1912); Kühl: Kunststoffe 5, 196 (1915).

² Folchi: Chem.-Ztg. 46, 714 (1922).

³ H. Lebach: ebenda 33, 680, 705 (1909); 37, 733, 750 (1913).

Klasse *B*, welche nicht mehr wie die Resole schmelzen, sondern nur zu gummiartigen Massen erweichen und in Aceton, Terpeneol u. a. nur aufquellen, „Resitole“; die weiter erhitzten, unquellbaren, unlöslichen und in der Wärme nicht mehr plastisch werdenden Harze der Klasse *C* „Resite“. Die Überführung in diese Gruppe kann bei den mit alkalischen Kondensationsmitteln hergestellten Produkten auch durch Einwirkung von Säuren statt durch Erhitzen geschehen.

Das von Lebach erfundene „Resinit“ bildet schon bei 80—90° C in verhältnismäßig kurzer Zeit Resit und läßt sich ebenso wie die zuerst von Baekeland hergestellten Harze bei Druckerhitzung in wenigen Stunden in die *C*-Modifikation überführen.

Außer den genannten härtbaren Harzen gibt es auch noch sog. „Novolake“, die meistens mit sauren Kontaktmitteln hergestellt werden und von Natur aus unhärtbar, d. h. dauernd schmelzbar sind. Erst durch Hinzufügung von Härtungsmitteln, wie Formaldehyd, Polymeren desselben oder Formaldehyd abspaltenden Stoffen wie Hexamethylentetramin, kann man zu Resiten gelangen¹.

Als Rohstoffe für die Lackfabrikation kommen nur die löslichen Novolake und Resole in Betracht, welchen letzteren von fachmännischer Seite dort der Vorzug gegeben wird, wo das spätere Unlöslichwerden des Lackes beim Erhitzen wichtig ist. Bei der Herstellung desinfizierender Anstriche unterläßt man absichtlich die Überführung der desinfizierenden Resole in Resitole und Resite, da nur die Resole (und Novolake) desinfizieren sollen. Ob diese Eigenschaft in den Anstrichen erhalten bleibt, gilt noch nicht als sicher².

Kopalähnliche, in Ölen lösliche, nicht nachdunkelnde Formaldehydharze, sog. Albertole, werden durch Einwirkung von natürlichen Harzen, Ölen, Cumaronharzen usw. auf Phenolharze als Kopalersatz gewonnen³. Sie sind hellgelb bis rotbräunlich, durchsichtig, glänzend und geruchlos. Schmelzbeginn je nach Herstellung 95—135°, Schmelzende 180—260°. Albertolkopale sind als solche oder gegebenenfalls erst nach dem Erhitzen mit trocknenden Ölen in allen bekannten Lacklösungsmitteln löslich, es gibt aber auch spritlösliche Albertole, die chemisch und mechanisch widerstandsfähig sind und gut isolieren. Die öllöslichen Marken werden an Stelle von Naturkopal für Lacke empfohlen.

Anforderungen und Prüfungen.

a) Erkennung von Phenolkondensationsprodukten.

α) Die alkalischen Lösungen der aus Phenolen und deren Derivaten hergestellten Kunstharze geben sehr deutlich die Graefesche Diazoreaktion (s. S. 330).

β) Die mit Ammoniak kondensierten Kunstharze zeigen in allen drei Modifikationen in der Regel Stickstoffgehalt, der in bekannter Weise, z. B. an der Ammoniakentwicklung beim Erhitzen mit Alkali oder Erdalkalioxyden bzw. -hydroxyden, qualitativ nachzuweisen ist.

b) Prüfung der Verwendbarkeit.

α) Ob es sich um ein Resol, Resitol oder Resit handelt, ergibt sich aus der Löslichkeits- und Schmelzprobe, die nach den oben angegebenen Kennzeichen für diese Klassen ausgeführt wird.

β) Soweit es sich um Benutzung der Harze als Firnis- oder Lackgrundlagen handelt, ist auf das S. 922 Gesagte zu verweisen. Es kommen also Löslichkeit in den zu verwendenden Lösungsmitteln, wie Spiritus, Benzol, Öle usw., sowie Härtungsproben in Frage.

γ) Prüfung von gehärtetem Kunstharz. Gutes Bakelite *C* bzw. dessen nach anderen Verfahren hergestellte Ersatzprodukte sollen folgende Eigenschaften zeigen:

1. Nicht blasige, klar durchsichtige Beschaffenheit wird von denjenigen Resiten verlangt, welche z. B. einen Ersatz für klar durchsichtige Bernsteinfabrikate darbieten sollen.

¹ Neuere Versuche und Theorien über die chemische Konstitution der Phenol-Formaldehydharze („Phenoplaste“) s. in der sehr interessanten (erst während der Drucklegung dieses Abschnitts erschienenen) Arbeit von M. Koebner: *Angew. Chem.* **46**, 251 (1933).

² Ragg: *Farben-Ztg.* **25**, 105 (1919).

³ Patente von K. Albert u. L. Berend: ebenda **25**, 281 (1920).

2. Widerstandsfähig in der Hitze gegen Aceton, Ammoniak, Salzsäure, verdünnte Alkalien. Von starken Laugen werden auch gehärtete Phenolharze in der Hitze angegriffen (Baekeland und Lebach).

3. Gehärtetes Kunstharz soll sich gut, ohne abzuspringen, sägen und auf der Drehbank, ohne zu splintern, gut abdrehen lassen und gute Drehspäne geben.

4. Für elektrische Isolationszwecke bestimmtes Kunstharz soll elektrisch gut isolieren. Man kann diese Eigenschaft in einfacher Weise gemäß Abb. 105, S. 203, so prüfen, daß man das mit dem Elektrometer verbundene Gefäß A statt auf Bernsteinstückchen, auf Stücke von dem zu prüfenden Bakelite stellt, das Elektrometer mit einem geriebenen Bernsteinstück auflädt und die Zeit des Abfalls der Ladung beobachtet.

5. Für die Verwendung als Kitt für Glühbirnen, welche Erschütterungen, Temperaturschwankungen und atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt sind, wird der Bakelitekitt am fertigen Stück auf Torsion, Wärme- und Seewasserbeständigkeit geprüft.

6. Die in den Abschnitten 1—4 erwähnten Prüfungen erstrecken sich nur auf das reine gehärtete Kunstharz, das jedoch in der elektrotechnischen Isolierindustrie, außer in Firnis- und in Lackform, selten verwendet wird. Man findet nur spezielle Sorten — sog. elektrisch widerstandsfähige Harze — in reiner Form für die Herstellung kleinerer Durchführungs- und Stützenisolatoren. Weit verbreiteter sind die Kompositionen der Phenolharze mit Papier, Stoff, Holzmehl, Asbest u. dgl., die fast ausschließlich unter gleichzeitiger Einwirkung von Druck und Hitze verarbeitet und zur Herstellung elektrischer Isolierteile benutzt werden und die infolge ihrer hochwertigen Eigenschaften fast alle bisher bestehenden minderwertigen Produkte verdrängt haben.

Das Bakelite-Hartpapier ist infolge seiner Ölbeständigkeit, hohen Durchschlagsfestigkeit, hohen Wärmebeständigkeit und mechanischen Festigkeit ein vorzüglicher Isolier- und Baustoff für Hochspannungstransformatoren, Durchführungen, Stützenisolatoren, Brücken, Trennwände, Hochspannungsölschalter, Hochfrequenzgeräte und andere mehr. Es wird infolgedessen in erster Linie auf Durchschlagsfestigkeit, Oberflächen- und inneren Widerstand und Verlustwinkel geprüft, wobei naturgemäß auch an die mechanischen und physikalischen Eigenschaften hohe Anforderungen gestellt werden. Ein gutes Hartpapier besitzt eine Durchschlagsfestigkeit von 30000 V/mm bei Zimmertemperatur und soll in 3 mm Stärke bei 90° C einer Spannung von 50000 V widerstehen. Es soll eine Biegefestigkeit von 1400 kg/qcm besitzen und darf bei vorübergehender Erwärmung auf 180° keine Formveränderung erleiden.

Im Maschinenbau verwendet man an Stelle der wenig wasser- und wärmebeständigen Rohhautritzel (aus ungegerbtem Leder hergestellte Zahnräder für Antriebe, z. B. für Automobile) Bakeliteplatten mit Gewebereinlagen, so daß Bakelite-Hartstoff neben Bakelite-Hartpapier auch der mechanischen Kräfteübertragung dient.

Zu einer großen Industrie ist das Verpressen von Bakelite-Holzmehl unter Wärmeeinwirkung angewachsen. Nach einem von der Vereinigung der Fabrikanten gummifreier Isolierstoffe e.V. mit dem Staatlichen Materialprüfungsamt abgeschlossenen Vertrag übt dieses eine ständige Kontrolle über die Fabrikation von Preßteilen für die Elektroisolierindustrie aus und prüft diese von Zeit zu Zeit auf ihre elektrischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Gleichzeitig hat der Zentralverband des V.D.E. eine Typisierung geschaffen, nach welcher die Preßteile, entsprechend ihren Eigenschaften, von denen besonders die Biegefestigkeit, Schlagbiegefestigkeit, Wärmebeständigkeit, Glutsicherheit und der Oberflächenwiderstand maßgebend sind, in verschiedene Typen eingeteilt werden. Ein gutes Preßstück soll mindestens eine Biegefestigkeit von 700 kg/qcm, eine Schlagbiegefestigkeit von 6 cm · kg/qcm und eine Wärmebeständigkeit von 125 Martensgraden besitzen. Diese Eigenschaften werden jedoch von guten Kunstharz-Preßmischungen um 50 % und teilweise noch mehr übertroffen, nachdem es in neuerer Zeit den Kunstharzfabriken gelungen ist, wesentliche Fortschritte zu erzielen, insbesondere auch Mischungen mit Gewebereinlagen herzustellen, die hauptsächlich für die Herstellung solcher Formstücke verwendet werden, welche den höchsten mechanischen Beanspruchungen widerstehen sollen.

Auch das Reichspost-Zentralamt, das in weitgehendem Maße Isolierstoffe, insbesondere Bakelite-Holzmehl, zur Herstellung postalischer Bedarfsartikel vorschreibt, hat besondere Wertigkeitsklassen für die Biegefestigkeit, Wärmebeständigkeit, den Gleichstromisolationswiderstand und die dielektrischen Verluste geschaffen und verlangt Werte, welche bei sachgemäßer Fabrikation ohne Schwierigkeit nicht nur eingehalten, sondern übertroffen werden können.

Kunstharze mit Asbest als Füllstoff dienen im polymerisierten Zustand als besonders hitzebeständige Isolierteile und haben sich als Massen für Reibebeanspruchung, insbesondere als Bremsmaterialien, gut eingeführt.

Ferner verwendet man Kunstharze in Form von Lacken als Korrosionsschutz, in Form von Pasten für Kittzwecke, z. B. zum Einkitten von Glühbirnen, und schließlich zur Herstellung von Schleifscheiben, Pinseln u. dgl.; Kunstharzpasten, insbesondere Havg, dienen auch zur Herstellung hochsäurebeständiger Gefäße und Apparaturen, insbesondere für die chemische und die Metallindustrie, in der Textilfärberei, in der Kunstseidenindustrie und anderen.

E. Holzteer.

I. Technologisches¹.

Bei der trockenen Destillation von Holz, das im wesentlichen aus Cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_x, dem chemisch noch unvollständig erforschten Lignin und Wasser, daneben aus Dextrin, Stärke, Zucker, Eiweißstoffen, Harzen, ätherischen Ölen, Gerbsäure, Farbstoffen, Mineralstoffen usw. besteht, erhält man zunächst Wasser, bei stärkerer Erhitzung durch Spaltung der Cellulose und des Lignins Essigsäure, Methylalkohol, Aldehyde, Aceton und höhere Ketone, sowie einen phenolreichen Teer. Bei der Maximaltemperatur von etwa 400°, welche für die Teerbildung noch in Betracht kommt, entstehen neben Holzkohle, Wasser, CO und CO₂, Teer, brauner wässriger Holzessig und brennbare Gase². Cellulose liefert etwa 4 %, Lignin etwa 13 % Teer³.

Der Teer ist im Holzessig teils gelöst, teils suspendiert, und zwar um so mehr gelöst, je größer der Gehalt des Holzessigs an Essigsäure und Methylalkohol ist.

Die aus dem Rohholzessig nach ruhigem Stehen in Mengen von 5–6 % abgeschiedenen Teerprodukte heißen „Absetztees“, die im Essig aufgelösten wasserlöslichen und deshalb für die Asphaltindustrie unbrauchbaren Teerprodukte, welche durch Abdestillieren vom Lösungsmittel getrennt werden, heißen „Blasen- oder Rückstandsteer“.

Nach der Art des Ausgangsmaterials unterscheidet man Hartholz- oder Laubholztees und Weichholz- oder Nadelholztees.

Das D.A.B. 6 versteht unter „Holzteer“ (*Pix liquida*) schlechthin nur die vornehmlich aus *Pinus silvestris* Linné und *Larix sibirica* Ledebour gewonnenen Nadelholztees. Von anderen Holztees werden dort noch Birkenteer (*Pix betulina*, in der Rezeptur gewöhnlich *Oleum rusci* genannt) und Wacholdertees (*Pix Juniperi*) angeführt.

Der Holzessig wird auf Methylalkohol, Aceton und Essigsäure, der von ihm befreite Teer auf Leichtöle, Schweröle und Pech verarbeitet. Aus den Leichtölen wird bei harzreichen Nadelhölzern als Ausgangsmaterial auch ein als Terpentinöl-

¹ Ullmann: Enzyklopädie der techn. Chem., 2. Aufl., Bd. 6, S. 171f. 1930; M. Klar: Technologie der Holzverkohlung, 2. Aufl. Berlin: Julius Springer 1921.

² E. Juon: Stahl u. Eisen 27, 733, 771 (1907).

³ P. Klason: Ztschr. angew. Chem. 22, 1205 (1909); 23, 1252 (1910); E. Heuser u. C. Skiöldebrand: ebenda 32, 41 (1919).

surrogat benutztes, chemisch dem Terpentinöl nahestehendes sog. „Kienöl“ oder „Holzterpentinöl“ gewonnen (s. S. 600).

Nadelholzteer dient als solcher zum Anstreichen der Schiffe, zum Teeren von Tauen, Seilen u. dgl. Früher wurde der Teer öfter bis auf Pech (Brauerpech, Schusterpech) destilliert; jetzt gewinnt man diese Produkte aus Kolophonium. Die Gewinnung des Nadelholzteers ist vielfach Hauptzweck der Nadelholzkohlung, da dieses Holz mehr wertvollen terpeninhaltigen Teer liefert als Laubholz, dessen Destillate reicher an Essigsäure sind.

Laubholzabsetzteer wird in den Kokereien entweder als Brennmaterial benutzt oder zur Verarbeitung auf Kresol usw. destilliert.

Die schweren Öle aus Buchenholzteer werden zum Tränken von Holz verwendet. Das mit Natronlauge daraus ausziehbare Kreosot, hauptsächlich Guajacol und Kreosol, wird wegen seiner antiseptischen Wirkung in der Medizin, ferner zum „Schnellräuchern“ von Fleischwaren benutzt.

Birkenholzteer findet Verwendung bei der Bereitung von russischem Juchtenleder und zur Liköraromatisierung.

Birkenrindenteer wird wegen seines geringeren Gehalts an Phenolen (s. u.) zum Schmieren von Leder benutzt.

Laubholzblasenteer liefert bei der Destillation einen ziemlich essigsäurereichen Holzessig und ein sehr sprödes Pech, aber keine öligen Produkte.

II. Chemische Zusammensetzung des Holzgeistöles¹.

Das Holzgeistöl, der bei der Rektifikation des rohen Holzgeistes abfallende Nachlauf des Methanols, wird durch Natriumbisulfit 1. in krystallinische Additionsverbindungen (Aldehyde und Methylketone), 2. eine Lösung von Öl in NaHSO_3 -Lösung (Mesityloxyd und ähnliche ungesättigte Ketone) und 3. in unangegriffenes Öl (Kohlenwasserstoffe, Alkohole usw.) getrennt. Aus 1. wurden durch Zersetzung des Niederschlages mit Schwefelsäure u. a. folgende Aldehyde und Ketone, die durch Fraktionierung zerlegt und dann identifiziert wurden, abgeschieden: Trimethylacetaldehyd $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \text{CHO}$, Kp. 74°, Methyl-äthylketon $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_3$, Kp. 80—81°, Isovaleraldehyd $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, Kp. 92°, Methyl-isopropylketon $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 92°, 2-Keto-3-hexen $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, Kp. 122—124°, und Cyclopentanon $(\text{CH}_2)_4\text{CO}$, Kp. 129—130°. Der von Bisulfit nicht angegriffene, zwischen 90 und 130° siedende, 40% des Gesamtöls ausmachende Teil des Holzgeistöles wurde in 4 Bestandteile zerlegt: Ungesättigter Alkohol γ -Oxy- α -buten $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$, Kp. 97°, Diäthylketon $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CO}$, Kp. 103°, ferner α , α' -Dimethyl-tetrahydro-furan $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, Kp. 93°, und α -Methyl-, α' -äthyl-, α' , β' -dihydro-furan $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, Kp. 128°.

III. Chemische Zusammensetzung der Teere².

Die Holzteere enthalten im Gegensatz zu Steinkohlen- und Braunkohlenteer nur wenig basische, dagegen viel saure Verbindungen (Harzsäuren und Phenole), ferner aliphatische Alkohole (z. B. Isoamyl- und Isobutylalkohol), Aldehyde, Ketone der Acetonreihe und cyclische (gesättigte und ungesättigte) Ketone und verschiedene, vorzugsweise aromatische und Terpenkohlenwasserstoffe, während Schwefel, Paraffin, Naphthalin und Anthracen fehlen³.

Die charakteristischen Bestandteile des Nadelholzteeres sind neben Terpenkohlenwasserstoffen 15—30% Harzsäuren (Abietinsäure), die bei der Destillation

¹ H. Pringsheim u. J. Leibovitz: Ber. 56, 2034 (1923); H. Pringsheim u. A. Gorgas: ebenda 57, 1561 (1924).

² H. M. Bunbury, übersetzt v. W. Elsner: Die trockene Destillation des Holzes. Berlin: Julius Springer 1925; G. Bugge: Industrie der Holzdestillationsprodukte, 1927, S. 162.

³ H. Abraham: Asphalts and Allied Substances, 3. Aufl., 1929, S. 226.

mit übergehen. Auch kleine Mengen höherer Fettsäuren (Palmitin-, Öl-, „Arachin-“ Säure) sowie „Tallölsäure“ (flüssige Harzsäure) wurden aus einzelnen Destillatfraktionen von Kiefernholztee isoliert¹. In den hochsiedenden Kohlenwasserstoffen von 4 verschiedenen Nadelholzteeen fand J. Olsson² Reten $C_{18}H_{28}$ (Methylisopropyl-phenanthren) sowie dessen Di-, Tetra-, Hexa- und Dekahydroprodukte.

Eine Probe Kienteer³ enthielt 53,5% unverseifbare, nach Harzöl riechende Öle, 14% Oxyssäuren und 17% Harzsäuren.

Im Gegensatz zum Nadelholztee enthält der Buchenholztee mehrwertige Phenole (Guajacol und Pyrogallol) und deren Derivate, sowie nach Marcussen und Picard nur 18% unverseifbare, spezifisch aromatisch riechende Öle, die ebenso wie bei Nadelholztee aus gesättigten, ungesättigten, vorwiegend cyclischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Ketonen bestehen⁴. Dieselben Autoren fanden in diesem Tee 9,5% ätherunlösliche feste Anhydride von Oxyssäuren, die in Kienteer fehlten, 33,3% ätherunlösliche, 19% ätherlösliche dunkelbraune Oxyssäuren, die in Benzin unlöslich waren, sowie 7,7% Harzsäuren, 3,2% aliphatische Fettsäuren und 9,3% Phenole. Die Oxyssäuren sind in Kien- und Buchenholztee vorwiegend als Ester vorhanden; die Säuren haben Säurezahl 83—96, Verseifungszahl 159—172, Jodzahl 54—103.

Birkenteer enthält etwa 19%, Birkenrindentee nur 6% Phenole. Ferner enthält Birkenteer 0,4% Behensäure suspendiert, die mit Aceton oder Methylalkohol abscheidbar ist und aus dem Kork entstehen dürfte. Birkenrindentee entsteht hauptsächlich aus dem in der weißen Birkenrinde enthaltenen Betulin $C_{30}H_{48}(OH)_2$, das zu den Phytosterinen gehört und nach A. Winterstein und G. Stein⁵ vermutlich ein zweiwertiger Triterpenalkohol ist.

Die folgende Zusammenstellung gibt einen Überblick über die durchschnittliche Zusammensetzung verschiedener Teerarten.

Annähernde Zusammensetzung der Teerarten⁶:

Laubholztee		Nadelholztee (Kienteer)	
Absetztee	%	Blasenteer	%
Essigsäure . . .	2,0	Essigsäure . . .	8,0
Holzgeist . . .	0,6	Wasser . . .	32,0
Wasser . . .	18,0	Hartpech einschl.	
Leichtöle (0,97) .	5,0	Verlust . . .	60,0
Schweröle (1,043)	10,0		
Holzteepech . .	62,0		
Gase usw. . .	2,4		
		Absetztee	%
		Holzeßig . . .	12,0
		Terpene . . .	30,0
		Nadelholztee . .	58,0

„Absetztee“ und „Blasenteer“ unterscheiden sich mehr im chemischen Charakter als im Aussehen. Letzterer ist durch Polymerisation und Kondensation von Aldehyden und Phenolen entstanden und ist ein wasserlösliches aldehydharzartiges Produkt, während der Absetztee naturgemäß reicher an wasserunlöslichen Kohlenwasserstoffen ist. Zwischen Blasenteer aus Laubholzeßig und Nadelholzeßig besteht kaum ein Unterschied.

M. Melamid und E. Rosenthal⁷ stellten fest, daß durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Holztee bei der Destillation des letzteren die Alkohole und Säuren, soweit diese nicht primärer, aromatischer oder fettaromatischer Natur sind, abgebaut, Phenole und Kohlenwasserstoffe nicht angegriffen, dagegen mehrwertige Phenole zerstört werden. Während der ursprüngliche Tee 77,3% C, 9,3% H und 13,35% O bei d_{15}^4 1,003 enthielt und bei der gewöhnlichen und bei der Vakuumdestillation nur 15,5 bzw. 27,0% Ölausbeute von wenig veränderten Eigenschaften

¹ E. Börnstein: D.R.P. 314358 (1917).

² J. Olsson: Ingen. Vetensk. Akad. Handlingar 1931, Nr. 111; C. 1931, II, 3420.

³ Marcussen u. Picard: Ztschr. angew. Chem. 34, 201 (1921).

⁴ Marcussen u. Picard: l.c.

⁵ A. Winterstein u. G. Stein: Ztschr. physiol. Chem. 199, 64 (1931).

⁶ M. Klar: l.c.

⁷ M. Melamid u. E. Rosenthal: Ztschr. angew. Chem. 36, 333 (1923).

ergab, lieferte die Destillation mit Phosphorsäure 48,5% Öl mit 84,35% C, 10,51% H, 5,14% O und d_{15} 0,960, also ein an Kohlenwasserstoffen reiches und wertvolles Öl.

Nach Ipatiew und Petrow¹ ist beim Erhitzen des Holzteeres mit Wasserstoff unter 70 at bei Gegenwart von Al_2O_3 + Fe_2O_3 auf 440—460° der Prozentsatz an Kohlenwasserstoffen, insbesondere an niedrigsiedenden, bedeutend höher und der Prozentsatz an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bedeutend kleiner als bei dem Melamidverfahren.

IV. Eigenschaften und Prüfung der Teere.

Holzteere sind allgemein durch ihren charakteristischen Kreosotgeruch und fast völlige Löslichkeit in kaltem, absolutem Alkohol sowie in Eisessig kenntlich; Erdölasphalt oder Fettpech sind in Alkohol größtenteils unlöslich.

Der wässrige Auszug von Holzteer reagiert sauer (Essigsäure) und gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid charakteristische, von mehrwertigen Phenolen herührende Färbungen. Die ersten Destillate bilden wässrige, sauer reagierende Flüssigkeiten. Die öligen Destillate riechen mehr oder weniger kreosotartig, sind in Alkohol leicht löslich und werden durch Erwärmen mit konz. H_2SO_4 in wasserlösliche Verbindungen übergeführt.

Nadelholzteer (schwedischer, finnländischer, russischer Teer, Kienteer).

Echter Nadelholzteer ist in dünner Schicht goldgelb bis orange gefärbt, hat harzartigklebrige Beschaffenheit und darf beim Trocknen möglichst nicht nachdunkeln. Guter Nadelholzteer soll auf Holzessig schwimmen, was durch den Gehalt an spezifisch leichtem Terpentinöl und leichtem Harzöl bedingt wird. Wenig Kienöl enthaltende Nadelholzteere sind spezifisch schwerer als Wasser. Die zwischen 200 und 300° siedenden Destillate haben in den öligen Anteilen $d > 1,0$, lösen sich nicht ganz in Normalbenzin auf, färben wie Harzöl H_2SO_4 (d 1,62) rot und geben infolge ihres Harzgehaltes scharf die Morawskische Reaktion (S. 330). Die über 300° siedenden Destillate haben ebenfalls $d > 1,0$, lösen sich im gleichen Volumen Normalbenzin fast ganz auf; bei stärkerer Verdünnung wird die Löslichkeit geringer.

Der wässrige Auszug des Teers ist gelblich. Der Teer läßt sich zum Unterschied von Buchenholzteer mit Fetten, z. B. Schweineschmalz, zusammenschmelzen.

Buchenholzteer. Schwarzbraune, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser (d_{15} etwa 1,08), von scharfem, empyreumatischem, kreosotartigem Geruch (Guajacol), in absolutem Alkohol völlig löslich (s. auch Tabelle 137). Der wässrige Auszug zeigt den Geruch des Teeres.

Birkenteer (wird in Weißrußland, früheres Gouvernement Minsk, gewonnen). Dünne, gelblichgrüne, nach Juchten riechende Flüssigkeit; d_{20} 0,926—0,945². In den Handel kommt der Birkenteer meistens mit Tannenteer verfälscht. Tannenteer löst sich zum Unterschied von Birkenteer vollständig in Spiritus (96%ig), 96%iger Essigsäure und in Anilin.

Nach Traubenberg³ hat Birkenrindenteer $d_{18} = 0,938$, Birkenteer $d_{20} = 1,153$. Grünfärbung mit Eisenchloridlösung (Hirschsohns Reagens) gibt nur der Rindenteer, während der Birkenteer selbst Braunfärbung gibt. Die grüne Flüssigkeit wird beim Verdünnen mit Wasser oder Ammoniak intensiv blau (Brenzcatechin oder Guajacol).

Der Birkenrindenteer siedet zu 17—21% ($d_{20} = 0,87/89$) zwischen 150 und 250°, bis 60% oberhalb 250° ($d_{20} = 0,91/92$).

Die Birkenrindentestillate geben, mit konz. H_2SO_4 behandelt, farblose, nicht-verharzende petroleumartige Öle (Naphthylene und Naphthene).

Für die auf dem amerikanischen Markt befindlichen Holzteere gibt Abraham⁴ u. a. folgende Durchschnittseigenschaften an:

¹ Ipatiew u. Petrow: Ber. 62, 401 (1929).

² Hirschsohn: Pharmaz. Ztschr. Rußland 1877, 213.

³ Traubenberg: Ztschr. angew. Chem. 36, 515 (1923).

⁴ Abraham: Asphalts and Allied Substances, 3. Aufl., S. 226.

Tabelle 136. Eigenschaften von Holzteeren.

Eigenschaft	Hartholzteer	Nadelholzteer
Farbe	schwarz	bräunlich
d_{25}	1,10—1,20	1,05—1,10
Konsistenz bei 25°	dünnflüssig	viscos
Schmelzpunkt	unter — 6°	unter + 10°
Flammpunkt (P.-M.)	10—24°	15—32°
Fixed carbon (Verkokungsrückstand) . . %	5—20	5—15
In CS ₂ löslich %	95—100	98—100
In Petroläther (Kp. 35—65) löslich . . %	50—90	65—95
Verseifbare Anteile %	25—85	20—60
Harzsäuren %	bis 15	bis 30

Beide Teere sind frei von S, Paraffin, Naphthalin, Anthracen, enthalten bis 10% O und lassen sich durch konz. H₂SO₄ bei 100° zu 95—100% in wasserlösliche Produkte überführen (vgl. S. 424).

Näheres über die Eigenschaften der Holzteerpeche s. S. 423.

Tabelle 137. Unterscheidung verschiedener Holzteere nach E. Hirschsohn.

Art des Teeres	Essig-säure (95 %ig)	Terpen-tinöl (franzö-sisch)	Chloro-form	Äther (absol.)	Anilin	Reaktionen ¹
Tannen-teer	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	Petrolätherauszug mit Kupferacetat-Lösung (1:1000): grüne Färbung
Buchen-teer	dgl.	wenig löslich	zum Teil un-löslich	zum Teil un-löslich	löslich	Petrolätherauszug mit Kupferacetatlösung (1:1000): keine Färbung
Wachol-derteer	unvoll-kommen löslich	löslich	—	—	löslich	Teerwasser (1:20) mit Eisenchloridlösung (1:1000): rote Färbung
Birken-teer	dgl.	löslich	—	—	zum Teil un-löslich	Teerwasser (1:20) mit Eisenchloridlösung (1:1000): grüne Färbung
Espen-teer	dgl.	zum Teil un-löslich	zum Teil un-löslich	zum Teil un-löslich	—	—

F. Stroh- und Holzzellstoffteer.

Beim Aufschließen von Stroh, Fichten- und Kiefernholz zur Zellstoffgewinnung nach dem Rinmann-Verfahren² werden die Ausgangsstoffe

¹ Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis, 2. Aufl., Bd. 1, S. 668. 1925.

² Verfahren der Bayerischen Zellstoffwerke Regensburg, welche das früher zum Strohaufschluß nach dem Rinmann-Verfahren benutzte, später als hier nicht mehr lohnend aufgegebene Kraftfutterwerk auf die Herstellung von Zellstoff und Gewinnung von Nebenprodukten (Methylalkohol, Aceton, Butanon und lösliche Leicht- und Schweröle) umgestellt hat

durch Kochen mit Natronlauge unter Druck von den in dieser löslichen Stoffen (Pentosen, Lignin, Harzen usw.) befreit, so daß der reine Zellstoff zurückbleibt.

Zur Wiedergewinnung des Ätznatrons werden die Laugen eingedampft und unter Zusatz von gebranntem Kalk (zwecks besserer Auflockerung der Masse) calciniert, wobei Methylalkohol, Aceton, Butanon und höher siedende Leicht- und Schweröle entstehen, welche zusammen den sog. Stroh- bzw. Holzzellstoffteer bilden. Die calcinierte Masse wird in Wasser gelöst und mit gebranntem Kalk kaustifiziert.

Die Abgase der Laugencalcinieröfen werden durch Röhrenkühler sowie durch Auswaschen in mit Raschigringen gefüllten Skrubbern von den wasserlöslichen Bestandteilen (Aceton, Methylalkohol, Butanon, Ammoniak, Methylamin), sowie von den wasserunlöslichen leichteren und schwereren Ölen befreit. Das gereinigte Gas wird zur Heizung der Calcineröfen benutzt. Wasserlösliche und unlösliche Bestandteile werden in Vorlagen nach Art der Florentiner Flaschen voneinander getrennt.

Die wasserlöslichen Bestandteile werden auf Aceton, Methylalkohol und Butanon verarbeitet, die leichteren wasserunlöslichen Öle als Automobiltreibstoff, die schwereren im wesentlichen als Heizöle verwendet, da die verhältnismäßig kleinen, im Betrieb anfallenden Mengen dieser Öle ihre chemische Aufarbeitung bisher nicht lohnend erscheinen lassen.

Die chemische Zusammensetzung des Schweröles kann nach den im Kapitel „Braunkohlenteer“ (S. 485 f.) beschriebenen Methoden ermittelt werden. In einem Falle ergab eine solche Untersuchung¹, daß das Öl neben unbedeutenden Mengen Basen und Carbonsäuren über 30 % höhere (anscheinend mehrwertige) Phenole und etwa 65 % Neutralöle (hauptsächlich ungesättigte, vermutlich terpenartige Kohlenwasserstoffe neben kleinen Mengen Sesquiterpen- und Diterpenalkoholen und Estern dieser Alkohole) enthielt.

G. Animalischer Teer².

Der sog. animalische Teer, *Oleum animale foetidum* oder „Dippels Öl“, wird durch trockene Destillation von Knochen, Horn, Klauen, Hautabfällen usw. hergestellt. Da das Ausgangsmaterial stickstoffreich ist, enthält das Öl außer Phenolen und Kohlenwasserstoffen zugleich Ammoniak und zahlreiche organische Stickstoffbasen wie Anilin, Pyridin und Chinolin. Es ist daher giftiger als die sonstigen Teere und reagiert alkalisch.

Es wurde früher, jetzt kaum noch, gegen Asthma (Pyridinwirkung) sowie als Anthelminthicum (Mittel gegen Eingeweidewürmer) und Nervinum angewandt.

Das Öl bildet eine farblose oder gelbe stinkende Flüssigkeit.

¹ Ausgeführt 1923 vom Verfasser in Gemeinschaft mit F. Kind, K. Stephan, F. Frank u. H. Baumbach; ausführlichere Angaben s. 6. Aufl. dieses Buches, S. 451.

² E. Poulsson: Lehrbuch der Pharmakologie, 9. Aufl., 1930, S. 251.

Sechstes Kapitel.

Produkte der Destillation von Balsamen.

A. Terpentinöl, Holzterpentinöle und Terpentinölersatzstoffe¹.

(Neubearbeitet von H. Wolff.)

I. Technologisches, chemische Zusammensetzung.

1. Terpentinöl.

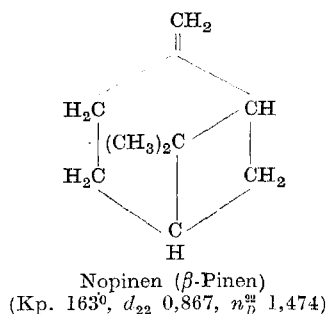
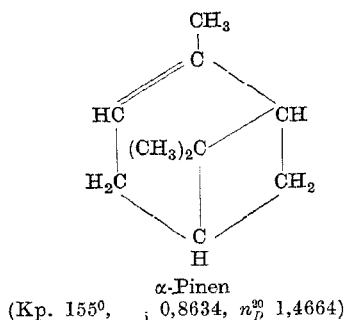
Unter „Terpentinöl“ versteht man, wenn nicht ein kennzeichnender Zusatz etwas anderes besagt, ausschließlich Balsamterpentinöl², in Amerika offiziell als „gum spirit of turpentine“ bezeichnet. Es wird aus den Harzbalsamen (Terpentininen) verschiedener Pinusarten durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Die Hauptproduzenten sind Nordamerika, wo besonders der Balsam von *Pinus palustris* und *Pinus heterophylla* verarbeitet wird, Frankreich, Spanien und Portugal mit *Pinus maritima* als Balsam-Lieferantin und Griechenland, wo *Pinus halepensis* ausgebeutet wird. In Österreich wird *Pinus austriaca* angezapft und der Balsam zu Harz und Terpentinöl verarbeitet. Die Bestrebungen, auch in Deutschland Balsam und Terpentinöl zu gewinnen³, sind nur teilweise erfolgreich gewesen, und das deutsche Balsamterpentinöl, dessen Beschaffenheit etwas von den handelsüblichen Terpentinölen abweicht (s. S. 608), ist kein bedeutender Handelsartikel geworden.

Der Hauptbestandteil der Balsamterpentinöle ist α -Pinen, und zwar enthält das amerikanische mehr d- oder mehr l- α -Pinen, je nachdem mehr Balsam von *Pinus palustris* (im Norden) oder mehr Balsam von *Pinus heterophylla* (im Süden) angewendet wird. Demgemäß finden sich stark rechtsdrehende bis schwach linksdrehende amerikanische Terpentinöle. Einen sehr hohen Gehalt an d- α -Pinen hat das griechische Terpentinöl. Die französischen, amerikanischen, spanischen und portugiesischen Terpentinöle enthalten neben l- α -Pinen auch reichlich Nopinen (l- β -Pinen):

¹ Ausführliche Angaben über Gewinnung, Zusammensetzung und Analyse von Terpentinölen s. E. Gildemeister u. Fr. Hoffmann: Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Bd. 2, S. 15—173. Miltitz b. Leipzig 1929.

² Blatt 848 des Reichsausschusses für Lieferbedingungen.

³ W. Schultze: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 144, 170 (1923).



Als Nebenbestandteile enthalten die Balsamterpentinöle noch andere Terpene, wie Camphen, Limonen, Dipenten (inaktives Limonen), Phellandren, Sylvestren, sowie in geringer Menge Oxydationsprodukte der Terpene, u. a. Ameisensäure¹, Essigsäure und Camphersäure² $C_{10}H_{16}O_4$. Der stechende Geruch alter, sog. ranziger Terpinolöle, der nach Schiff³ durch Camphersäurealdehyd $C_{10}H_{16}O_3$ bedingt sein sollte, ist nach Blumann und Zeitschel⁴ auf ein Keton, Verbenon $C_{10}H_{14}O$, zurückzuführen. In sehr alten Terpinolölen finden sich bisweilen, besonders im französischen Terpinöl, wenn Licht und Luft Zutritt hatten, bei 131° schmelzende Krystalle von Pinolhydrat⁵.

Die oxydierende Wirkung von Terpinöl, das der Luft ausgesetzt war, beruht darauf, daß sich zunächst Peroxyde bilden, die dann in Oxydationsprodukte der Terpene und Wasserstoffperoxyd zerfallen⁶.

2. Holzterpentinöle.

Unter diesem Begriff fassen die deutschen Lieferbedingungen im Gegensatz zu Balsamterpinöl alle diejenigen Produkte zusammen, die durch Destillation aus harzhaltigem Holz gewonnen werden, die eigentlichen, mit Wasserdampf destillierten Holzterpentinöle und die trocken destillierten Kienöle⁷.

Erstere, in Amerika als „steam distilled wood turpentine“ bezeichnet, werden durch Wasserdampfdestillation entweder des harzhaltigen Holzes selbst oder des aus dem Holz z. B. mit Lauge extrahierten Balsams gewonnen. Als Kienöle bezeichnet man diejenigen Öle, die trocken aus harzhaltigem Holz direkt destilliert werden (dry distilled wood turpentine).

Die Vorschrift des RAL, diese Öle durch die Bezeichnung „Holzterpinöl“ von echtem Terpinöl scharf zu unterscheiden, hat sich leider nicht

¹ Kingzett: Journ. Soc. chem. Ind. **29**, 791 (1910).

² Papasogli: L'Orosi **11**, 289 (1888); C. 1888, 1548.

³ Schiff: Chem.-Ztg. **20**, 361 (1896).

⁴ Blumann u. Zeitschel: Ber. **46**, 1178 (1913).

⁵ Sobrero: Liebig's Ann. **80**, 106 (1851); Wallach: ebenda **259**, 316 (1890); Armstrong u. Pope: Journ. chem. Soc. London **59**, 315 (1891).

⁶ C. Engler u. J. Weißberg: Ber. **31**, 3046 (1898); Engler: ebenda **33**, 1090 (1900).

⁷ A. Lampert: Journ. Ind. engin. Chem. **14**, 491 (1922); O. Lange: Dtsch. Parfümerieztg. **2**, 256 (1916), und H. Harkort: Ztschr. angew. Chem. **29**, 361 (1916), beschreiben die Kienölgewinnung in Rußland. Auch in Amerika wird Kienöl aus Kieferstüben gewonnen. Es hat $d_{15}^{15} = 0,862/867$ und destilliert zu 90% zwischen 160 und 180°. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **26**, 43 (1919).

so weit durchgesetzt, daß sie als handelsüblich angesprochen werden kann. Man bezeichnet vielmehr viele Holzterpentinöle, ähnlich wie die Balsamterpentinöle, mit Ländernamen, und zwar gehören die folgenden „Terpentinöle“ zu den Holzterpentinölen bzw. Kienölen:

Deutsches, schwedisches, finnisches, polnisches, russisches.

Die Holzterpentinöle¹ enthalten je nach der Art der Herstellung und Rektifikation viel oder wenig Pinen. Gut rektifizierte dampfdestillierte Holzterpentinöle stehen in ihrer Zusammensetzung den Balsam-Terpentinölen außerordentlich nahe und sind bisweilen analytisch von diesen nicht zu unterscheiden. Im allgemeinen enthalten sie größere Mengen der oben genannten, höher als Pinen siedenden Terpene. Kienöl ist besonders reich an Sylvestren. Daneben sind auch sauerstoffhaltige Verbindungen, vornehmlich Terpenalkohole (Borneol, Fenchylalkohol, Cineol u. a. m.) zugegen. Rohe Kienöle enthalten fast stets auch etwas Phenol.

In Kienölen und gelegentlich auch in eigentlichen Holz-Terpentinölen fand H. Wolff² auch einen gesättigten Kohlenwasserstoff (offenbar durch Zersetzung von Terpenen gebildet) von $d_{20} = 0,886$; Kp. $190/194^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4754$. Holzterpentinöle, die diesen Kohlenwasserstoff enthielten, hatten meistens ein ungewöhnlich hohes „Siedeende“ und auch einen auffallend hohen Siedebeginn ($175-185^{\circ}$). Man sollte solche Öle nach dem Vorschlag von Gammay³ als „Schwelöle“ bezeichnen. Nach den deutschen Lieferbedingungen dürfen sie wenigstens nicht ohne weiteres als „Holzterpentinöl“ bezeichnet werden, wenn nicht durch Angabe der Siedegrenzen und der stets auffallend geringen Bromzahl das Produkt genügend gekennzeichnet wird.

Zu den Holzterpentinölen sind auch die sog. Cellulose-Terpentinöle oder Sulfat-, bzw. Sulfit-Terpentinöle⁴ zu rechnen.

Beim Sulfatprozeß, welcher die Verarbeitung von harzreichem Holz (Nadelholz) auf Holzzellstoff (s. auch S. 597, Holzzellstoffteerprodukte) gestattet, erhält man nach Beendigung des Kochens ein von den Wasserdämpfen mitgerissenes Öl von terpentinöhlähnlichem Charakter, das den harzreichen Teilen des Holzes entstammt, und zwar auf eine Tonne Cellulose aus Fichtenholz 1–1,5 kg Öl, aus Kiefernholz etwa 10 kg Öl; infolge Gehalts an Mercaptanen und anderen organischen Schwefelverbindungen, z. B. Methylsulfid, riecht es widerlich, kann aber gereinigt werden und ist dann dem Terpentinöl sehr ähnlich: $d_{15} = 0,864/866$; $[\alpha]_D = +17,05$ bis $+18,55^{\circ}$; $n_D^{20} = 1,4715/4727$; Kp. etwa $152-175^{\circ}$. Es besteht vorwiegend aus d- α -Pinen und enthält außerdem β -Pinen.

Die beim Sulfitprozeß zu gewinnenden terpentinöhlähnlichen Produkte beschreiben Klason⁵, Bergström⁶ und Z. Kertész⁷. Klason erkannte

¹ Veitch u. Donk: Wood turpentine, its production, refining, properties and use; USA. Department of Agriculture, Bureau of Chemistry, Bulletin Nr. 144 (1911); French u. Withrow: Journ. Ind. engin. Chem. 6, 148 (1914); Adams u. Hilton: ebenda 6, 378 (1914); Whitaker u. Bates: ebenda 6, 289 (1914); Adams: ebenda 7, 957 (1915).

² H. Wolff: Farbe u. Lack 1924, 75.

³ Gammay: Farben-Ztg. 27, 1177 (1922).

⁴ O. M. Halse u. H. Dedichen: Ber. 50, 623 (1917).

⁵ Klason: ebenda 33, 2343 (1900).

⁶ Bergström: Svensk Pappers Tidning 11, 130 (1914), durch Ber. v. Schimmel & Co., April/Okt. 1917, S. 78. ⁷ Z. Kertész: Chem.-Ztg. 40, 945 (1916).

als Bestandteil Cymol, welches nach Kertész 80 % des Rohöls ausmacht und durch Oxydation zu Isopropylbenzoesäure und Terephthalsäure nachgewiesen wurde; ferner fand Kertész ein Sesquiterpen vom Kp. 136–138° (9 mm), ein Diterpen und in den höchst siedenden Teilen einen in Alkohol unlöslichen, bei 67° schmelzenden weißen Körper.

Den Holzterpentinölen sehr nahe stehen die leichten Campheröle.

Campheröl¹ ist ein Nebenprodukt der Gewinnung des natürlichen Camphers. Bei dieser werden Holz, Blätter, Wurzeln usw., möglichst von mindestens 50 Jahre alten Stämmen des Campherbaumes (*Laurus camphora*) mit Wasserdampf destilliert². Aus dem überdestillierten Öl läßt man den Campher auskrystallisieren, und das vom Campher abgepreßte Öl wird sodann fraktioniert und durch Ausfrieren vom gelösten Campher³ und Safrol⁴ befreit.

Die Handelsprodukte, die dabei erhalten werden, sind leichtes, schweres und blaues Campheröl.

Leichtes Campheröl ($d_{15} = 0,86–0,89$, Flammpunkt 41–46°) siedet zwischen 165 und 210°, je nach Rektifikation. Es enthält im wesentlichen die gleichen Stoffe wie die dampfdestillierten Holzterpentinöle und ist von diesen analytisch nicht zu unterscheiden, gibt auch wie diese die „Berlinerblau-Reaktion“ (s. u.)⁵. Es wird auch zu den gleichen Zwecken verwendet (Lackindustrie, Parfümierung billiger Seifen, Schuhcremes, Bohnermassen usw.).

b) Schweres Campheröl besteht aus Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$, Bisabolen und Cadinen — letzteres gibt, in Eisessig gelöst und mit 1 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt, eine schöne Farbreaktion (erst grün, dann schön blau und schließlich rot)⁶ —, Safrol $C_{10}H_{10}O_2$, Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$, Fenchon $C_{10}H_{16}O$, Terpeneol $C_{10}H_{18}O$; es zeigt d_{15} 0,95 und Kp. 270/300°.

Benutzt wird das Öl ähnlich wie leichtes Öl, ferner zur Verdeckung des Geruchs von Schuhwische, Hufschmiere, Mineralöl, Wagenfett usw.

c) Blaues Campheröl dient ähnlichen Zwecken wie das schwere Öl, hat d_{15} 0,95/96, Kp. etwa 300°.

3. Terpentinöl-Ersatzprodukte.

Die als Terpentinöl-Ersatzprodukte verwendeten Stoffe kann man in zwei Gruppen einteilen, nämlich 1. in solche, die den Terpentinölen chemisch nahestehen (auch als „Terpenoide“ bezeichnet), und 2. in solche, die mit Terpentinöl chemisch nichts zu tun haben.

Die erste Gruppe besteht hauptsächlich aus den bei der Rektifikation des Terpentinöls, besonders zum Zwecke der Campherfabrikation, abfallenden sowie den aus geringwertigen Terpentinölen durch Hydrierung gewonnenen Produkten, z. B. „Hydroterpin“, Kp. etwa 180–195°, d_{20} etwa 0,88. Die aus der Campherfabrikation stammenden „Terpenoide“ wurden vielfach unter Phantasienamen und Bezeichnungen wie „regeneriertes Terpentinöl“, „entcamphertes Terpentinöl“ in den Handel gebracht. Ein sehr gleichmäßiges, nach seinem Hauptbestandteil benanntes Terpentinölersatzprodukt ist das „Dipenten“ (Kp. 165 bis 180°, d_{20} 0,85–0,86).

¹ In der Pharmazie versteht man unter Campheröl (*oleum camphoratum*) Lösungen von Campher in Olivenöl, also Produkte, die mit den hier in Frage kommenden ätherischen Ölen nichts zu tun haben.

² James W. Davidson: „The Island of Formosa“. 1903, S. 397/443, und Adolf Fischer: Streifzüge durch Formosa, Berlin 1900.

³ Ber. v. Schimmel & Co., Okt. 1902, 16. ⁴ Ebenda, Sept. 1885, 7.

⁵ Vaubel u. Nedelscheff: Farben-Ztg. 33, 1406 (1927/28).

⁶ Wallach: Liebigs Ann. 238, 87 (1887).

Zur zweiten Gruppe der Terpentinsäureesterstoffe gehören vor allem höher-siedende benzinartige Kohlenwasserstoffe („Testbenzin“ mit einem Abel-Test von mindestens 21°), aromatische Kohlenwasserstoffe (Lösungsbenzole, Schwerbenzol usw.), auch Tetralin und Dekalin. Selten werden Chlor-kohlenwasserstoffe verwendet. In der Lack- und Farbenindustrie wird gewöhnlich unter „Terpentinsäureester“ Testbenzin verstanden, das zwischen etwa 140 und 200° siedet (vgl. S. 226).

II. Untersuchungsmethoden¹.

1. Löslichkeitsproben. a) Ein Volumen Terpentinsäureester soll sich bei Zimmer-temperatur mit 7 Vol. Alkohol von mindestens 90 Gew.-% klar mischen.

b) Balsamterpentinsäureester und Kienöl unterscheiden sich nach H. Wolff² auch durch die Löslichkeit in Essigsäure-anhydrid: Beim Vermischen von je 4 ccm Essig-säure-anhydrid und Terpentinsäureester bzw. Kienöl beträgt die untere Schicht nach dem Absetzen bei Zimmertemperatur bei Balsamölen 4,6—4,8 ccm, bei Kienölen mit seltenen Ausnahmen über 7,0 ccm.

2. Spez. Gew. Die Bestimmung erfolgt bei einer Temperatur zwischen 15 und 25°. Die Korrektur beträgt für Terpentinsäureester 0,00085 je 1°.

3. Der Brechungsindex wird bei etwa 20° ermittelt und auf 20° um-gerechnet. Korrektur: 0,00045 je 1°. Die Dispersion (Abbesche Zahl) beträgt bei Terpentinsäureester 48 bei 40° (Benzol 30,2, Toluol 32,7, Xylol 33,6).

4. Die Siedeanalyse wird in üblicher Weise nach Engler-Ubbelohde (S. 161) ausgeführt.

5. Bromzahl. Zu 50 ccm Alkohol von mindestens 95 Vol.-%, die sich in einer Glasölschale befinden, läßt man, genau abgemessen, 0,5 ccm Terpentinsäureester fließen (Meßpipette von 1 ccm Inhalt, Teilung in 0,02 oder 0,01 ccm) und fügt 5 ccm 25%ige Salzsäure hinzu. Nun titriert man mit wässriger Kaliumbromid-bromatlösung (13,918 g reines KBrO₃ und 50 g KBr im Liter), bis die Lösung mindestens 1 min lang schwach gelb gefärbt bleibt oder nach 1 min noch Jodzink-stärkepapier bläut.

Von älteren gefärbten Ölen werden mindestens 95% abdestilliert, und das Destillat wird zur Bestimmung der Bromzahl verwendet.

Berechnung. (Werden a ccm Bromlösung verbraucht, so ist die Brom-zahl = $8 \cdot a$ (entsprechend Anzahl Gramm Brom auf 100 ccm Terpentinsäureester)).

Im wesentlichen kommt die Bromzahl dadurch zustande, daß Brom an die durch Doppelbindung verbundenen Kohlenstoffatome addiert wird und, unter Sprengung der Brückenbindung, an die durch diese verknüpften Kohlenstoffatome. Da aber leicht Nebenreaktionen eintreten, ist der Aus-fall von der angewandten Methode abhängig³. Man muß sich deshalb streng an die Ausführungsvorschriften halten.

Alle gesättigten Kohlenwasserstoffe geben bei dieser Bestimmungsweise Bromzahlen von 0 oder wenigen Einheiten, auch Tetralin, das eine unter anderen Bedingungen gegenüber Brom reaktionsfähige Doppelbindung ent-hält (s. S. 578). Beim Erwärmen von Tetralin mit Brom bildet sich z. B. ein Dibromid, das beim Kochen mit Wasser in Naphthalin und Dihydro-naphthalin zerfällt⁴.

¹ Die Vorschriften 1a, 2—6a, 7 und 8a stimmen mit denen der deutschen Lieferbedingungen überein.

² H. Wolff: Farben-Ztg. 17, 1709 (1912).

³ S. auch Vaubel u. Nedelscheff: ebenda 33, 1407 (1927/28).

⁴ Salvaterra: Chem.-Ztg. 45, 133, 150, 158 (1921).

6. Prüfung auf Benzin- und Benzolkohlenwasserstoffe¹.

a) Schwefelsäureunlösliches (nach den deutschen Lieferbedingungen). In einen Meßkolben mit engem, mit Teilung versehenen Halse werden 20 ccm schwach rauchende Schwefelsäure (38-normal = 100,92% H_2SO_4) gegeben, dann mit Eiswasser gekühlt. Aus einer Pipette läßt man nun langsam 5 ccm des zu prüfenden Terpentinöls zufließen. Man mischt vorsichtig, so daß der Inhalt zwar warm bleibt, aber auf keinen Fall die Temperatur von 60° übersteigt. Wenn die Temperatur nicht mehr steigt, setzt man den Kolben auf ein Wasserbad und hält den Inhalt mindestens 10 min lang auf 60–65°, wobei man 6mal je $\frac{1}{2}$ min lang kräftig schüttelt. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur füllt man mit konz. H_2SO_4 auf, bis das nicht polymerisierte Öl in den Hals steigt, und läßt 12 h lang stehen (oder zentrifugiert 5 min mit 1200 Umdrehungen/min oder 15 min mit 900 Umdrehungen/min). Nach dem Absetzen liest man das Volumen des abgesetzten Öles ab, beobachtet die Viscosität, die hoch sein soll, die Farbe, die hellgelb oder dunkler ist, und mißt die Refraktion.

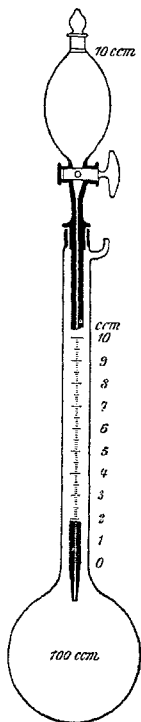


Abb. 187.
Apparat zur
Bestimmung
von Benzin in
Terpentinöl.

Benzol- und Benzinkohlenwasserstoffe machen sich durch eine größere Abscheidung bemerkbar, die überdies weniger viscos ist als bei reinen Balsam- oder Holzterpentinölen. Benzinkohlenwasserstoffe zeigen sich außerdem durch eine geringere Refraktion des Rückstandes an.

b) Mit rauchender Salpetersäure (genauere Bestimmung nach Marcusson)²:

α) Bestimmung der Benzinkohlenwasserstoffe. Der mit 30 ccm rauchender HNO_3 beschickte Meßkolben (Abb. 187) wird durch Eintauchen in eine 15%ige, durch Viehsalzzeismischung gekühlte Kochsalzlösung auf -10° abgekühlt. Man läßt aus dem von der Hahnbohrung bis zu einer Marke 10 ccm fassenden Tropftrichter das zu prüfende Terpentinöl tropfenweise unter ständigem Schütteln des Kolbens (zweckmäßig durch eine mechanische Schüttelvorrichtung) zu der gekühlten Säure hinzufließen. Die Zuflußzeit kann $\frac{1}{2}$ –1 h betragen; je höher der Benzingehalt, desto schneller läßt man das Öl zutropfen.

Nach beendeter Reaktion läßt man noch $\frac{1}{4}$ h in der Kältemischung stehen und fügt nach Entfernung des Tropftrichters so viel auf -10° abgekühlte konz. (nicht rauchende) HNO_3 zu dem in der Kältemischung befindlichen Kolbeninhalt, bis das Volumen des unersetzten, sich oben ansammelnden Öles an dem graduierten Hals abgelesen werden kann. Bei der Ablesung soll der Kolbenhals Zimmertemperatur haben, die Kugel jedoch im Kältebad verbleiben.

Nach Überführung des Reaktionsgemisches in einen Scheidetrichter wird die untere Schicht in einen mit 150 ccm Wasser beschickten $\frac{1}{2}$ -l-Meßkolben abgelassen, dessen Hals eine 10 ccm umfassende Teilung in 0,1 ccm aufweist. Hierbei tritt beträchtliche Erwärmung und, je nach Menge der gelösten Benzin-

¹ Für den umgekehrten Nachweis von Terpentinöl in Mineralöl eignet sich insbesondere die Bildung von Pinennitroschlorid beim Behandeln des Öles mit Amylnitrit und konz. Salzsäure: Man tröpfelt 1,5 ccm rohe Salzsäure von 33% in ein stark abgekühltes Gemisch aus 5 g des zu prüfenden Öles, 5 g Eisessig und 5 g Amylnitrit. Die abgeschiedenen Krystalle des Nitroschlorids werden durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol gereinigt. Schmelzpunkt 102–103° [Wallach u. Otto: Liebigs Ann. 253, 251 (1889)]. Läßt man sie in Gegenwart von Alkohol auf Benzylamin einwirken, so erhält man das charakteristische, bei 122–123° schmelzende Pinennitrobenzylamin. Alkoholische Lauge spaltet aus dem Nitroschlorid Salzsäure ab unter Bildung eines ungesättigten Oxims des Nitrosopinens vom Schmelzpunkt 132°.

² Marcusson: Chem.-Ztg. 33, 987 (1909).

bestandteile, mehr oder weniger Ölausscheidung ein. Die im Scheidetrichter verbleibende unangegriffene Ölschicht wird mit Wasser gewaschen und auf Brechungs-exponenten, spez. Gew. und evtl. Siedeverhalten geprüft. Die wässrige Schicht der von der Salpetersäure gelösten Anteile wird dann noch $\frac{1}{4}$ h auf siedendem Wasserbade unter dem Abzug erwärmt, um die aus Terpentinöl entstandenen Harze tunlichst vollkommen zu lösen. Schwimmen Öltropfen in oder auf der Flüssigkeit, so liegt Verdacht auf Zusatz von Benzolkohlenwasserstoffen¹ vor; man prüft dann nach β) weiter.

Die erkaltete Flüssigkeit wird im Scheidetrichter mit 100 ccm Äther durchgeschüttelt, die wässrige Schicht abgelassen und die ätherische noch einige Male zur Entfernung anhaftender Säure mit Wasser, dann mit Kalilauge (50 g KOH in 500 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol) und schließlich wieder mit Wasser gewaschen.

Die mit CaCl_2 getrocknete Ätherlösung wird filtriert, abdestilliert und der Rückstand nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad gewogen. Der Rückstand stellt ein rotbraunes Öl dar (aromatische Nitroverbindungen) und ist auf Kubikzentimeter umzurechnen (mittleres spez. Gew. 1,15), da die Benzinbestimmung von Anfang an volumetrisch ausgeführt wurde. Die Fehlergrenzen der so erhaltenen Resultate sind $\pm 2\frac{1}{2}\%$.

Nach Tabelle 138 kann man aus dem spez. Gew. der in Salpetersäure unlöslichen Anteile auf die Herkunft des Benzins schließen.

Bei untergeordneten Benzinmengen ist die Bestimmung der Art desselben nach vorstehendem Verfahren unsicher, da das Benzin dann stärker als bei überwiegendem Benzingehalte angegriffen wird. Das spez.

Gew. der salpetersäureunlöslichen Teile wird in diesem Falle geringer.

β) Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Benzolkohlenwasserstoffe werden nach Marcusson² ebenfalls mit Hilfe der Salpetersäureprobe nachgewiesen. Die nach α) erhaltene wässrige Lösung der in rauchender HNO_3 löslichen Bestandteile wird nach $\frac{1}{4}$ h langem Kochen auf dem Wasserbad einige Stunden erkalten gelassen. Geringe harzige Massen an der Oberfläche der Flüssigkeit deuten nicht auf Benzolkohlenwasserstoffe. Haben sich am Boden oder an der Oberfläche der Flüssigkeit rotbraune Öltröpfchen (Nitroverbindungen) ausgeschieden, so werden sie durch Zusatz von Schwefelsäure (1,6) in den graduierten Teil des Meßkolbens gedrängt und gemessen. Betragen die Abscheidungen über 50%, so unterbleibt das Kochen der wässrigen Lösung, und der Gehalt wird gefunden, indem man die abgelesenen Raumteile durch 1,15 dividiert.

7. Abdampfdruckstand. Eine Schale (Inhalt etwa 50 ccm) wird bis nahe zum Rande in ein Sandbad eingebettet. Dicht neben die Schale steckt man ein Thermometer in den Sand, so daß die Kugel etwa 2—3 mm vom Schalenboden entfernt ist. Nun reguliert man die Temperatur auf 150—155°, läßt dann langsam 5 ccm Terpentinöl aus einer Pipette in die Schale fließen und bringt nach dem Verdampfen die Schale noch 15 min lang in einen auf 150° geheizten Trockenschrank. Endlich wägt man und berechnet den Rückstand unter Berücksichtigung des spez. Gew. des angewandten Öles auf Gewichtsprocente. Über die zulässige Größe des Rückstandes s. Lieferbedingungen, S. 608.

¹ Da viele Benzine (s. auch Tabelle 138) beträchtliche Mengen aromatischer Kohlenwasserstoffe enthalten, darf bei der Untersuchung von Benzin und Benzin-Terpentinöl-Gemischen bei Feststellung aromatischer Kohlenwasserstoffe nicht ohne weiteres auf einen (absichtlichen) Zusatz derselben geschlossen werden.

² Marcusson: Chem.-Ztg. 36, 413 (1912).

Tabelle 138. Unterscheidung von Terpen-tinölersatzmitteln (Benzinen) verschiedener Herkunft.

Herkunft (Kp. 100—180°)	d_{15}	Salpeter-säurelös.	d_{15} der sal-petersäure-unlös. Anteile
Sumatra	0,782	22	0,76—0,77
„	0,803	40	
Amerika	0,734	10	0,72—0,73
Rußland	0,789	10	0,78
„	0,790	8	
Galizien	0,760	17	0,74—0,75

Abdampfdruckstandsbestimmungen bei niedrigeren Temperaturen können leicht zu einer Vermehrung des vorhandenen verharzten Anteils führen, da bei längerer Verdampfungszeit die Verharzung schneller als die Verdunstung verlaufen kann.

8. Unterscheidung von Balsamterpentinölen und rohen oder unvollständig raffinierten Holzterpentinölen. Zum Nachweis von Holzterpentinölen sind zahlreiche Farbenreaktionen vorgeschlagen worden (meist als „Kienölreaktionen“ bezeichnet), welche aber meist nur bei rohen oder schlecht raffinierten Holzterpentinölen eintreten. Die guten, heute im Handel befindlichen dampfdestillierten Holzterpentinöle zeigen die meisten Reaktionen nicht mehr, mit Ausnahme der nachstehenden Berlinerblau-Reaktion, die allerdings auch bei besonders gut raffinierten und fraktionierten Holzterpentinölen bisweilen versagt, d. h. bei solchen Ölen, die auch der Zusammensetzung nach den Balsamterpentinölen völlig entsprechen.

a) Berlinerblauprobe nach H. Wolff¹, auf der Ausfällung von Berlinerblau aus einer Ferricyanidlösung durch reduzierende Bestandteile der Holzterpentinöle beruhend.

Reagentien: Lösung A. 0,5 g Ferricyankalium in 250 ccm Wasser (stets frisch zu bereiten).

Lösung B. 3 ccm Eisenchloridlösung DAB. VI (9,8—10,3% Fe enthaltend) in 250 ccm Wasser.

Ausführung: 5 Tropfen des Terpentinöls werden zu einer Mischung von je 4 ccm Lösung A und B gegeben und $\frac{1}{4}$ min kräftig geschüttelt. Bei Gegenwart von Holzterpentinöl tritt Fällung von Berlinerblau ein, wenn nicht ein besonders gut raffiniertes und fraktioniertes Öl vorliegt². Färbungen, die erst nach mehr als 2—3 min auftreten, sind nicht maßgebend.

b) Nach Herzfeld (Modifikation Wolff)³:

α) Etwa 5 ccm Terpentinöl (bei älteren Ölen besser das Destillat) werden in einem Reagensglas mit etwa 1 ccm Kalilauge ($d = 1,31$) im Wasserbade unter häufigem Schütteln erwärmt. Reines Terpentinöl bleibt farblos, während Holzterpentinöle, besonders Kienöle, braun gefärbt werden und bisweilen an der Trennungsoberfläche von Lauge und Öl ein braunes Harz abscheiden.

β)⁴ Auf etwa 5 ccm frischer gesättigter Natriumsulfidlösung gibt man 5 ccm der Probe und fügt, in Portionen von etwa $\frac{1}{2}$ ccm, verdünnte H_2SO_4 (1 Vol. konz. H_2SO_4 + 4 Vol. Wasser) hinzu. Kienöle färben sich dabei grünlich. Wenn bei Zugabe von 3 ccm Säure noch keine Färbung aufgetreten ist, ist die Reaktion als negativ anzusehen.

c) Nach Wolff⁵:

Etwa 5 ccm der Probe werden mit 5 Tropfen Nitrobenzol einmal aufgeköcht, dann 2 ccm Salzsäure (etwa 25%ig) zugegeben und 10 sec lang zum Sieden erhitzt (Vorsicht, da Kienöle bisweilen sehr heftig reagieren!). Kienöl gibt mehr oder weniger starke Braunfärbung der Ölschicht und Braun- bis Schwarzfärbung der Säureschicht, Balsamterpentinöle geben keine oder hellgelbe grünstichige Färbung der Ölschicht, während die Säure sich nur schmutzig hellbraun färbt.

¹ H. Wolff: Farben-Ztg. 17, 21 (1910).

² Bei allen Reaktionen sind Vergleichsproben mit sicher reinem Balsamterpentinöl und einem verschnittenen anzustellen. Die Farbenintensität läßt aber keinen Schluß auf die Verschnittmenge zu. Alte Öle sind zu destillieren, und die Reaktion ist mit dem Destillat anzustellen.

³ Herzfeld: Ztschr. öffentl. Chem. 9, 456 (1903); Wolff: Farben-Ztg. 16, 1 (1909).

⁴ Herzfeld: Ztschr. öffentl. Chem. 10, 382 (1904); Wolff: Farben-Ztg. 17, 21 (1910).

⁵ Wolff: ebenda 17, 21 (1910).

d) Nach Utz¹:

Kienöle und kienölhaltiges Balsamterpentinöl geben mit offizineller Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens, s. S. 737) himbeerrote Färbung des Öles oder der Zinnchlorürlösung, während reine Balsamterpentinöle nur orangegelbe oder gelbe Färbungen ergeben.

e) Nach Piest²:

Man schüttelt 5 ccm des Öles mit 5 ccm Essigsäure-anhydrid, gibt unter Kühlen mit fließendem Wasser 10 Tropfen konz. Salzsäure und nach dem Abkühlen noch 5 Tropfen hinzu. Nach Durchschütteln bei Zimmertemperatur und einigem Abwarten beobachtet man die Farbe. Terpentinsöl bleibt farblos, einwirkten. Terpentinsöl eine Mischung beider Öle braune bis schwarze Färbung.

f) Salvaterra³ empfiehlt die Halphensche Reaktion: Man läßt Bromdampf auf eine Lösung des Öles in CCl₄, die etwas Phenol enthält, einwirken. Terpentinsöl gibt bräunliche, Kienöl weinrote bis violette Färbung.

9. Nachweis von Harzessenz. Sehr selten kommen Verschnitte mit Harzessenzen vor, d. h. den am leichtesten siedenden Produkten der trockenen Destillation des Kolophoniums (Kp. etwa 150—180°). Diese Zusätze machen sich bereits bei der Bestimmung der Bromzahl, des Brechungsindex oder bei der Destillation bemerkbar. Sie werden nach Grimaldi⁴ wie folgt erkannt:

Gleiche Volumina des Öles und konz. Salzsäure werden mit einem Körnchen Zinn erwärmt und dann abgekühlt. Harzessenzen geben smaragdgrüne Färbung. Oft tritt diese übrigens bei Gegenwart von Harzessenz auch schon bei der Reaktion von Utz (s. o.) nach einiger Zeit auf, da bei dieser ja ebenfalls Zinnchlorür als Reagens dient.

10. Wertbestimmung von rohen Terpentinsölen aus Holz und Sulfatterpentinölen.

Zur Wertbestimmung (nicht handelsüblich) roher Terpentins- und Kienteeröle destilliert J. Klinga⁵ 150 ccm Öl aus kurzhalbigem Kolben mit aufgesetztem Dephlegmator bei einer Geschwindigkeit von 3—4 ccm/min. Die Fraktion von 150—180° wird getrennt aufgefangen und mit 10%iger Natronlauge geschüttelt; der unlösliche Rest dieser Fraktion wird als Wertzahl für den Terpentinsölgehalt angesehen. (Besser dürfte man entweder von 100 ccm Rohöl ausgehen oder die Wertzahl mindestens auf 100 ccm berechnen, d. h. den Prozentgehalt an entsäuerten, zwischen 150 und 180° siedenden Kohlenwasserstoffen angeben.)

Tabelle 139. Wertzahlen von Terpentinsölen usw.

Art des Rohöls	d_{44}	Fraktion I bis 150° ccm	Fraktion II 150—180° ccm	Über 180° ccm	Wertzahl
Trockene Kieferim Röhrenofen	0,924	40	82	28	69
" " " "	0,930	48	69	33	58
Trockenverkohlungsöl . . .	0,913	14	91	45	86
" " " "	0,903	6	110	34	105
Schaumöl vom Carbo-Ofen . .	0,895	9	109	32	109
Öl vom Carbo-Ofen	0,925	18	85	47	81
Rohes Sulfatterpentinöl . . .	0,873	1	134	15	134
" " " "	0,873	3	134	13	134

¹ Utz: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 12, 100 (1905).

² Piest: Chem.-Ztg. 36, 198 (1912).

³ Salvaterra: ebenda 45, 133, 151, 158 (1921).

⁴ Grimaldi: ebenda 31, 1145 (1907).

⁵ J. Klinga: Dtsch. Parfümerieztg. 3, 107 (1917). Ref. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 24, 91 (1917).

Klinga untersuchte besonders die bei der Holzverkohlung und dem Sulfatcelluloseprozeß erhaltenen Rohöle und fand die in vorstehender Tabelle angeführten Werte.

III. Lieferbedingungen.

1. Deutsche Lieferbedingungen für Balsamterpentinöl und Holzterpentinöl, RAL Blatt 848 C 1927.

Bezeichnungsweise s. S. 599 u. 600¹. Die Anforderungen sind folgende:

- a) Aussehen: klar und frei von Trübungsstoffen und Wassertröpfchen².
- b) Farbe: wasserhell oder höchstens schwach gelblich. Die Farbe der Lieferung soll nicht wesentlich von der des Kaufmusters³ abweichen.
- c) Geruch: bei Balsamterpentinöl milde, bei den anderen Terpentinölen dem charakteristischen Geruch entsprechend.
- d) Kennzahlen:

Tabelle 140. Kennzahlen von Balsam- und Holzterpentinölen (RAL).

Eigenschaft	Balsam- terpentinöl ⁴	Holz- terpentinöl
Spez. Gew. d_{20}	0,855/872	0,86/88
Brechungsindex n_D^{20}	1,467/478	1,465/478
Siedebeginn (Engler-Destillation, 760 mm)	152—156	150—165
Mindestens 75% Destillat bis	162	meistens 180
Bromzahl mindestens	210	155
Schwefelsäureunlösliches, Menge höchstens . . %	2	2,5
Dgl., n_D^{20} mindestens	1,5	1,48
Abdampfdruckstand %	unter 0,5	unter 1,0
Berlinerblau-Reaktion	negativ	—

Bei zollamtlichen Untersuchungen wird zur Unterscheidung des „echten Terpentinöls“ vom „Patentterpentinöl“ zunächst die Löslichkeit in Alkohol ermittelt: 5 ccm Terpentinöl werden mit 45 ccm Alkohol von 90 Vol.-% geschüttelt. Tritt Trübung oder Abscheidung von Öltröpfen ein, so gilt das Produkt als Patentterpentinöl. Tritt keine Trübung ein, so bringt man das Volumen mit Alkohol auf 100 ccm, gibt 6 ccm dieser Lösung zu einer Mischung von 60 ccm einer Kaliumbromidbromatlösung (3 g KBrO_3 + 11 g KBr im Liter) mit 15 ccm verdünnter

¹ Es gilt noch folgendes: Wird Terpentinöl bestimmter Herkunft verkauft oder verlangt, so ist die Herkunft innezuhalten. Mischungen von Terpentinölen mit anderen Stoffen dürfen nicht mit Worten bezeichnet werden, die das Wort „Terpentin“ oder „Terpentinöl“ enthalten, außer bei der Bezeichnung „Terpentinersatz“ oder „Terpentinölersatz“. Das Wort „Terpentin“ sollte niemals für Terpentinöl oder terpentinölartige Stoffe verwendet werden, da es einen Balsam bedeutet.

² Wassertröpfchen kommen häufig in alten Terpentinölen vor, bei denen eine stärkere Oxydation unter Bildung von Wasser stattgefunden hat.

³ Kaufmuster kommen kaum bei Balsamterpentinöl, wohl aber gelegentlich bei Holzterpentinölen vor. Da Kaufmuster nur zur Information dienen sollen, außerdem geringe Veränderungen der Farbe durch Oxydation bis zur Lieferung nicht immer auszuschließen sind, ist absolute Übereinstimmung der Farbe nicht erforderlich. Grobe Unterschiede sind nach Sachlage zu werten.

⁴ Deutsches Balsamterpentinöl weicht in seinen Eigenschaften nach H. Wolff (unveröffentlicht) oft erheblich von denen der handelsüblichen Sorten ab. So lag der Siedebeginn bei 160/161°, und 75% destillierten bis etwa 167°. Die Bromzahl betrug nur 185. Die Berlinerblau-Reaktion fiel allerdings sehr schwach positiv aus, so daß sich das authentische deutsche Balsamterpentinöl (zum Teil vom Verfasser selbst aus Balsam destilliert) den Holzterpentinölen näherte.

H₂SO₄ (350 ccm konz. H₂SO₄ und 650 ccm Wasser) und schüttelt um. Tritt nicht völlige Entfärbung ein, so wird das Produkt als Patentterpentinöl verzollt. (Die Bromzahl muß hiernach zollamtlich mindestens 173 betragen.) Gegebenenfalls kann die Entscheidung auch durch genauere Untersuchung herbeigeführt werden.

2. Vorschriften des Deutschen Arzneibuches, 6. Aufl.

a) Terpentinöl (Oleum Terebinthinae). Ätherisches Öl der Terpentine verschiedener Pinusarten; farblose oder schwach gelbliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem Geruch und scharfem, kratzendem Geschmack. Je nach Herkunft rechts- oder linksdrehend ($[\alpha]_D^{20} + 15$ bis -40°), $d_{20} = 0,855-0,872$; Siedebeginn nicht unter 150° ; zwischen 155 und 165° mindestens 80 Vol.-% Destillat. Im 12fachen Volumen 90 vol.-%igen Alkohols klar löslich. Verdampfungsrückstand nicht über 3% (1 g Öl 2 h lang in flacher Porzellanschale auf dem Wasserbade erhitzen). 3 ccm frischdestilliertes Terpentinöl dürfen mit einem erbsengroßen Stück KOH nach 4std. Stehen weder Braun- oder Gelbbraunfärbung des Ätzkalis noch eine gleiche Färbung der Flüssigkeit geben (Prüfung auf Kienöl).

b) Gereinigtes Terpentinöl (Oleum Terebinthinae rectificatum). Mit der 3fachen Gewichtsmenge 50° warmem Kalkwasser 10 min lang geschüttelt, nach Trennung vom Kalkwasser filtriertes und bei $155-162^\circ$ destilliertes Terpentinöl. $d_{20} = 0,855-0,865$; im 5fachen Volumen Petroläther (Kp. $40-60^\circ$) klar löslich, auch bei weiterem Petrolätherzusatz keine Trübung. Prüfung auf Kienöl wie bei Terpentinöl. Neutralisationszahl (im absolut-alkoholischer Lösung bestimmt) nicht über 0,67. Verdampfungsrückstand nicht über 5 mg aus 2 g Öl (wie oben bestimmt).

3. Vorschriften der A.S.T.M. für amerikanische Balsamterpentinöle, dampfdestillierte und trockene destillierte Holzterpentinöle.

Alle Öle sollen rein (unverfälscht), klar, frei von suspendierten Stoffen und Wasser und nicht dunkler als die Standardfarbe¹ sein. Der Geruch soll der für die betreffende Sorte charakteristische Geruch (bei Balsam- und dampfdestilliertem Holzterpentinöl milde und aromatisch) sein und auf Wunsch dem Geruch des Musters entsprechen.

Tabelle 141. Kennzahlen von Balsam- und Holzterpentinölen (A.S.T.M.).

Eigenschaft	Balsam- terpentinöl und dampf- destilliertes Holz- terpentinöl ²	Trocken destilliertes Holz- terpentinöl
	0,860/0,875	0,860/0,875
$\frac{20}{D}$	1,465/1,478	1,463/1,483
Siedebeginn (760 mm) $^\circ$ C	150/160	150/157
Vol.-% Destillat bis 170° mindestens	90	60
Dgl. bis 180° mindestens	—	90
Vol.-% Rückstand nach Polymerisation mit 38-n H ₂ SO ₄ höchstens	2,0 ³	2,0
n_D^{20} des Rückstandes mindestens	1,500	1,480

¹ Standardfarbe: Im Lovibond-Tintometer darf eine Schicht von 90 bzw. 100 ccm Terpentinöl + gelbes Glas Nr. 1 nicht dunkler erscheinen als Glas Nr. 2 + 40 bis 50 ccm Terpentinöl.

² Bei Bezugnahme auf obige Vorschriften ist anzugeben, ob es sich um Balsamöl oder dampfdestilliertes Holzterpentinöl handelt.

³ Der Rückstand soll dickflüssig, strohgelb oder dunkler sein.

Tabelle 142. Unterscheidung von Terpentinölen und deren Ersatzstoffen.

Produkt	d_{20}^0 g/l	n_D^{20}	Siedegrenzen ° C bei 760 mm	Optisches Drehungs- vermögen $[\alpha]_D$	Bronnzahl	Bemerkungen
Balsanterpentinöl ¹	855/872	1,467/1,478	Beginn: 152–156. Bis 162 mindestens 75 %.	Französisches, spanisches und portugiesisches: etwa –27 bis –35°, amerikani- sches: etwa +30 bis +33°, griechisches: etwa +34 bis +41°, deutsches: etwa +20 bis +25°	mindestens 210; des deutschen etwa 185	Bei alten verharzten Ölen wird das Destillat auf die Bromzahl geprüft, die dann normal sein muß. Beiher- bran-Reaktion negativ; bei deutschem Balsanterpentin- öl oft schwach positiv
Holzterpentinöl (ebenso Sulfat- und Sulfiterpen- tinöl und leichtes Cam- pheröl)	860/880	1,465/1,478	Beginn: 150–165. 75 % destillieren meist bis 180.	etwa +10 bis +15°	mindestens 155	Dampfdestilliertes Holzter- pentinöl ist oft dem Balsan- terpentinöl sehr ähnlich
Terpentinölrückstand (re- goniertes, entcampher- tes Terpentinöl)	855/875	1,475/1,480	Beginn: 165–170. Bis 175: 75–100 %	etwa 0–10°	etwa 160–180	—
— Dipenten	850/860	—	165–180	—	—	—
— Hydrocarphin	etwa 880	etwa 1,473	etwa 178–192	etwa +4 bis 5°	—	—
Röckl-Harzesenz(Phollin)	etwa 885	—	etwa 150–200	—	—	—
Testbenzin (Terpentinöl- ersatz)	780/810	etwa 1,42/1,44	etwa 140–200	0 oder fast 0	0 oder fast 0	—
Lösungsbenzol I	etwa 870	etwa 1,498/1,51	Beginn: nicht unter 120. Bis 160 mindestens 90 %	0	dgl.	—
Lösungsbenzol II	etwa 870	etwa 1,50/1,52	Beginn: nicht unter 135, bis 180 mindestens 90 %	0	dgl.	—
Schwerbenzol	etwa 920/945	etwa 1,525	Beginn: nicht unter 160, bis 200 mindestens 90 %	0	dgl.	—
Dekalin	etwa 885	etwa 1,475	188–192	0	dgl.	—
Tetralin	etwa 972	1,535/1,55	205–207	0	dgl.	—
Tetraachorkohlenstoff CCl ₄	1590	1,46	Chlorkohlenwasserstoffe (selten zur Erhöhung des Flammpunktes zugesetzt) ²	0	0	—
Trichloräthylen C ₂ HCl ₃	1460	1,48	76/77 86/88	0	0	—

¹ Indisches Terpentinöl von Pinus excelsa hat $[\alpha]_D = +42^\circ$, von Pinus khasya +0,5 bis +2,5°, von Pinus longifolia etwa +30°. Diese Öle sind nicht handelsüblich.

² Andere nicht brennbare Extraktions- und Lösungsmittel:

Dichloräthylen C ₂ H ₂ Cl ₂	1,25	Kp.	d	Kp.
Pentachloräthylen C ₂ Cl ₆	1,62	121°	1,60	147°
Tetrachloräthan C ₂ H ₂ Cl ₄	1,70	139°	1,70	139°

B. Kolophonium.

I. Gewinnung und Eigenschaften.

Bei der Destillation der Balsame auf Terpentinöl hinterbleibt als Rückstand das sog. Kolophonium. Es hat $d_{15} = 1,07-1,09$, Farbe je nach Herstellung und Ursprung von blaßgelblich bis tiefbraun, erweicht bei etwa 70° und schmilzt bei 130° und darüber.

Die Farbe wird im Handel durch Buchstaben gekennzeichnet: so bedeutet bei mexikanischem Harz A die dunkelste, schwarzbraune Färbung, B, C usw. werden heller, G und H sind noch ziemlich dunkelbraun, L, M, N schon sehr hellgelb. Die hellsten, blaßgelben Sorten führen die Bezeichnung W.G. (window glass), W.W. (water white), heller als W.G., und Excelsior als hellste Sorte. Die hellsten französischen Sorten führen etwas andere Bezeichnungen.

II. Chemische Zusammensetzung.

(Neubearbeitet von P. Levy-Aachen.)

Kolophonium besteht, von etwa 6,5% unverseifbaren Substanzen abgesehen, aus einem Gemenge von etwa 90% krystallisierbaren sauren Anteilen der Formel $C_{20}H_{30}O_2$ und etwa 10% amorphen homologen Säuren, welchen letzteren Aschan¹ die allgemeine Zusammensetzung $C_nH_{2n-10}O_4$ zuschrieb und die Bezeichnung Kolophensäuren gab. Die Strukturformeln der α -Abietinsäure und der α -Pimarsäure, d. h. der aus den verschiedenen Kolophoniumsorten in krystalliner Form erhältlichen wesentlichen Bestandteile des Kolophoniums, sind bis heute noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

Die in den Balsamen oder Terpentinölen selbst vorkommenden Säuren sind nicht ohne weiteres als identisch mit den krystallinen sauren Bestandteilen des Kolophoniums anzusehen, wie manche Forscher annahmen. Lediglich die Dextro-Pimarsäure — nach Dupont² α -Pimarsäure genannt — kommt infolge ihrer größeren Hitzebeständigkeit sowohl in den ursprünglichen Coniferen-Sekreten als auch in deren Destillationsrückstand, dem Kolophonium, vor. Die anderen, in den Balsamen vorkommenden natürlichen oder „nativen“ Harzsäuren erleiden dagegen durch die zur Darstellung von Kolophonium erforderlichen höheren Temperaturen eine mehr oder weniger weitgehende Umlagerung — Isomerisation — und gehen dabei in die bereits erwähnte, den Hauptbestandteil der krystallisierbaren Säuren aller Kolophoniumsorten ausmachende Abietinsäure über. Schneller und vollkommener als durch Hitze tritt die Umwandlung mit Mineralsäuren ein. So lagern sich nach Dupont³ die in den Balsamen vorkommende β -Pimarsäure — auch Lävö-Pimarsäure genannt —, die Alepposäuren und die Pineinsäure unter dem isomerisierenden Einfluß von Salzsäure in die α -Abietinsäure um, die sich in reiner Form aus Kolophonium nach Schulz⁴ — Einleiten von HCl-Gas in eine alkoholische Harzlösung und mehrmaliges Umkrystallisieren — darstellen läßt, alsdann bei $171-173^{\circ}C$ schmilzt und eine spez. Drehung von etwa -100° bei $19^{\circ}C$ in alkoholischer Lösung besitzt. Alle anderen Abietinsäuren, z. B. die von Ruzicka⁵ benutzte Säure von Steele⁶, sowie die nach dem D.R.P. 221889 (1910) von Levy gewonnene Säure, sind weniger reine Produkte. Denn nach Levy und

¹ Aschan: Ber. 54, 867 (1921).

² Dupont: Bull. Soc. chim. France [4] 35, 1209 (1924).

³ Dupont: ebenda [4] 29, 718 (1921); 35, 879 (1924); 35, 889 (1924); 39, 1029 (1926).

⁴ Schulz: Chem.-Ztg. 41, 666 (1916).

⁵ Ruzicka: Helv. chim. Acta 6, 1099 (1923).

⁶ Steele: Journ. Amer. chem. Soc. 44, 1333 (1922).

Brunotte¹ entstand bei der Oxydation der nach beiden Verfahren dargestellten Abietinsäuren in alkalischer Lösung mit KMnO_4 neben der längst bekannten Tetraoxy-abietinsäure² $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_8$ eine Dioxysäure $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Diese konnte nach Merckens³ nicht in eine der beiden Tetraoxysäuren, von welchen die bei 250/251⁰ schmelzende Verbindung nach Versuchen von Rouin⁴ als Abbauprodukt reiner Schmelzschmelzter Abietinsäure zu betrachten ist, übergeführt werden.

Identisch mit dieser bei 250/251⁰ schmelzenden Tetraoxy-abietinsäure ist die Tetraoxy-silvinsäure von Wienhaus⁵, welcher sie aus „Silvinsäure“ durch Oxydation mit Kaliumpermanganat gewonnen hatte. Er versteht unter Silvinsäure eine mit Mineralsäuren vorbehandelte, also isomerisierte Coniferenharzsäure, während er die ursprünglichen Balsam- oder Terpentin-Säuren „Abietinsäure“ nannte. Nach Wienhaus sollte nur aus Silvinsäure bei der KMnO_4 -Oxydation die erwähnte Tetraoxy-silvinsäure entstehen.

Levy und Raalf⁶ erhielten aber bei der Oxydation von Rohkolophonium in alkalischer Lösung mit KMnO_4 doch die bei 251⁰ schmelzende Tetraoxy-abietinsäure, sowie eine isomere, bei 208/209⁰ schmelzende optisch inaktive Verbindung. Sie bildete — im Gegensatz zu der bei 251⁰ schmelzenden Säure — ein selbst in der Hitze in Wasser schwer lösliches Ammoniumsalz. Aus gewissen Gründen erblickten Levy und Raalf⁷ in der niedriger schmelzenden Tetraoxysäure ein Derivat der α -Pimarsäure, von welcher als oxydatives Abbauprodukt mit KMnO_4 bisher nur die Dioxo-dextro-pimarsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ von Ruzicka⁸ bekannt ist.

Aus der Bildung der Tetraoxy-abietinsäure bzw. der damit identischen Tetraoxy-silvinsäure erhellt mit Sicherheit, daß die Abietinsäure 2 doppelte Bindungen besitzt, was Ruzicka und Meyer⁹ durch Beobachtung von Tetrahydrosäure $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$ bei der katalytischen Hydrierung von Abietinsäure bestätigten. Als weitere Stütze kann auch die zuerst von Levy¹⁰ bei der Einwirkung von HBr-Eisessig auf eine Lösung von Abietinsäure in Eisessig erhaltene Dihydro-dibrom-abietinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Br}_2$ dienen. Die bei der analogen Reaktion mit HCl-Eisessig entstehende Dihydro-dichlor-abietinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{Cl}_2$ von Rau und Simonsen¹¹ ist im Vergleich mit der entsprechenden Bromverbindung viel beständiger und verträgt unbedenklich ein Umlösen aus Essigester oder Benzol.

Zur Aufklärung der Konstitution der Abietinsäure wurde auch ihr Verhalten gegenüber Schwefel und Selen in der Hitze untersucht, wobei Vesterberg¹² reichliche Bildung von Reten $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ feststellte. Dieser in der Folge von Levy¹³ bestätigte Befund ließ Ruzicka¹⁴ die dehydrierende Einwirkung von Schwefel vergleichsweise bei Abietinsäure, Methylabietinat und Dihydro-abietinsäure studieren. In allen Fällen entstand in guter Ausbeute „Reten“, dessen Konstitution durch Bucher¹⁵ als 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren bewiesen war. Dagegen entstand nach Ruzicka¹⁶ beim Dehydrieren mit Schwefel aus „Methyl-abietin“ $\text{C}_{20}\text{H}_{32}$, welches er aus Abietinol $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}$, einem Reduktionsprodukt von Abietinsäure-methylester, bei der Einwirkung von PCl_5 erhalten hatte, Methylreten $\text{C}_{19}\text{H}_{20}$ *. Hiernach liegt der Abietinsäure sicher ein Retenskelett zugrunde, so daß sie als Methyl-dekahydroreten-carbonsäure aufzufassen ist, in welcher die Stellung einer Methyl- und der Isopropylgruppe die gleiche sein muß wie im Reten, also bekannt

¹ Levy u. Brunotte: Ber. 61, 621 (1928). ² Ebenda 61, 616 (1928).

³ Merckens: Diplomarbeit Aachen 1928.

⁴ Rouin: Bull. Institut du Pin 1929, Heft 59, 133.

⁵ Wienhaus: Ztschr. angew. Chem. 34, 256 (1921).

⁶ Levy u. Raalf: Ber. 59, 1302 (1926).

⁷ Levy u. Raalf: Bisher nicht veröffentlicht.

⁸ Ruzicka: Liebigs Ann. 460, 202 (1928).

⁹ Ruzicka u. Meyer: Helv. chim. Acta 5, 313 (1922).

¹⁰ Levy: Ber. 40, 3659 (1907).

¹¹ Rau u. Simonsen: Indian Forest Records 11, 207 (1924).

¹² Vesterberg: Ber. 36, 4200 (1903).

¹³ Levy: Ztschr. anorg. Chem. 81, 149 (1913).

¹⁴ Ruzicka u. Meyer: Helv. chim. Acta 5, 581 (1922).

¹⁵ Bucher: Journ. Amer. chem. Soc. 32, 374 (1910). ¹⁶ Ruzicka: l. c.

* Das früher als „Methylreten“ bezeichnete Produkt wurde neuerdings von Ruzicka, de Graaff u. Müller: Helv. chim. Acta 15, 1300 (1932), als ein durch Isomerisation entstandenes 1-Äthyl-7-isopropyl-phenanthren (Homoretin) erkannt.

ist. Für die beiden Doppelbindungen nimmt Ruzicka¹ auf Grund der Reaktion der Abietinsäure mit Maleinsäure-anhydrid an, daß sie konjugiert sind und in Ring II (Stellung 6-7 und 8-14) liegen. Die Carboxylgruppe, für welche Ruzicka früher² die Stellung 4 in Ring I angenommen hatte, dürfte nach seinen neuesten Feststellungen³ am C-Atom 1 sitzen, so daß die Abietinsäure also als tertiäre Carbonsäure aufzufassen ist. Zu dem letzteren Ergebnis war — auf etwas anderen Wegen — auch F. Vocke⁴ gelangt. Die neueste Formel von Ruzicka s. S. 614.

Virtanen⁵ hat die Formulierung der Pinabietinsäure, einer aus Tallöl in guter Ausbeute und relativ leicht darstellbaren Coniferenharzsäure, studiert, welche sich nach Aschan⁶, sowie Levy und Aschan⁷ als weitgehend übereinstimmend mit der von Levy⁸ durch Vakuumdestillation von Rohkolophonium gewonnenen Abietinsäure erwiesen hat. Die unten wiedergegebene Strukturformel leitet sich vom Reten ab und enthält in Übereinstimmung mit der Ruzickaschen Formulierung die zweite CH₃-Gruppe an einem quartären Kohlenstoff, nimmt aber dagegen eine Doppel- und eine Brückenbindung an, die sich mit der Carboxylgruppe an dem Ringe befinden, welcher die Isopropylgruppe trägt.

Die Abietinsäure geht bei längerem Erhitzen, wie zuerst Ruzicka⁹ beobachtet hat, in eine rechtsdrehende Verbindung, die sog. Pyroabietinsäure über, die eingehend von Dupont und Dubourg¹⁰ studiert wurde. Nach den neuesten Untersuchungen von Fonrobert und Greth¹¹ besteht sie aus zwei optisch aktiven Isomeren, der d-Pyroabietinsäure, Schmelzpunkt 157/159°, und der l-Pyroabietinsäure, Schmelzpunkt 194°, welche allerdings keine optischen Antipoden sind. Strukturell dürften diese Pyroabietinsäuren überhaupt nicht oder nur hinsichtlich der Lage der Doppelbindungen von der Abietinsäure verschieden sein, da bei der Einwirkung von Salpetersäure in beiden Fällen die gleichen Oxydationsprodukte, Trimellitsäure C₉H₆O₆ und Dimethyl-hexahydrobenzol-tricarbonsäure C₁₁H₁₆O₆, von Levy und Merckens¹² beobachtet wurden. Übrigens haben gerade diese beiden Verbindungen Ruzicka bei der Aufstellung seiner Abietinsäureformeln gute Dienste geleistet.

Der zweite genau identifizierte kristallisierende Bestandteil der verschiedenen Kolophoniumsarten ist die auch in den Balsamen oder Terpentinolen bzw. im Galipotharz vorkommende Pimarsäure, von welcher 2 Modifikationen, eine links- und eine rechtsdrehende, bekannt sind. Erstere geht schon beim Erwärmen in die α-Abietinsäure über und kommt daher kaum im Kolophonium vor. Die Dextro- oder α-Pimarsäure, welche, wie Ruzicka¹³ bewiesen hat, strukturverschieden von der Abietinsäure ist, enthält gleichfalls zwei Doppelbindungen und geht bei der dehydrierenden Einwirkung von Schwefel in der Wärme in „Pimanthren“, Dimethylphenanthren C₁₆H₁₄, über, wobei eine Eliminierung der Carboxyl- und Isopropylgruppe¹⁴ stattfindet. Da die α-Pimarsäure nur viel schwieriger und in schlechterer Ausbeute als die Abietinsäure gewinnbar ist (man erhält im allergünstigsten Fall aus dem als Ausgangsmaterial dienenden Galipot nur 2%), so ist sie nur verhältnismäßig selten bearbeitet worden. Eine neuere Strukturformel rührt von Ruzicka¹⁵ her; sie ist nachstehend vergleichsweise mit seiner Abietinsäureformel sowie mit der Bucherschen Retenformel und der von Virtanen aufgestellten Formel der Pinabietinsäure wiedergegeben. Die genaue Lage der zweiten Doppelbindung der Pimarsäure, die sich nach Ruzicka jedenfalls in Ring II befindet, steht noch nicht

¹ Ruzicka, Ankersmit u. Frank: ebenda 15, 1289 (1932).

² Ruzicka u. Meyer: ebenda 5, 581 (1922).

³ Ruzicka, Waldmann, Meier u. Hösli: ebenda 16, 169 (1933).

⁴ F. Vocke: Liebigs Ann. 497, 247 (1932).

⁵ Virtanen: ebenda 424, 178 (1921). ⁶ Aschan: Ber. 55, 2944 (1922).

⁷ Levy u. Aschan: ebenda 60, 1923 (1927).

⁸ Levy: Ztschr. angew. Chem. 18, 1739 (1905).

⁹ Ruzicka: Helv. chim. Acta 5, 338 (1922).

¹⁰ Dupont u. Dubourg: Bull. Inst. du Pin 1928, Heft 51, 181—183.

¹¹ Fonrobert u. Greth: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 93 (1929).

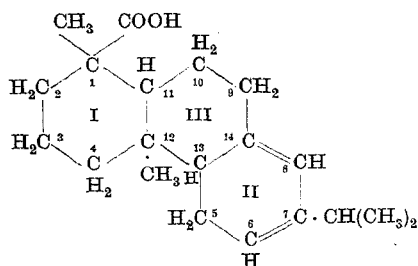
¹² A. Merckens: Diss. Techn. Hochsch. Aachen 1932, S. 10.

¹³ Ruzicka: Helv. chim. Acta 6, 689 (1923).

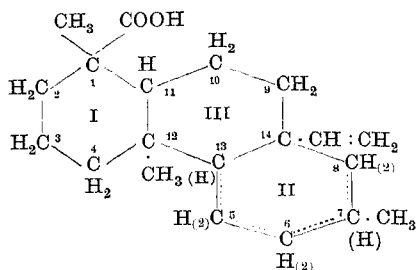
¹⁴ Die neueste Pimarsäureformel (S. 614) enthält keine Isopropylgruppe mehr.

¹⁵ Ruzicka, de Graaff u. Müller: Helv. chim. Acta 15, 1300 (1932).

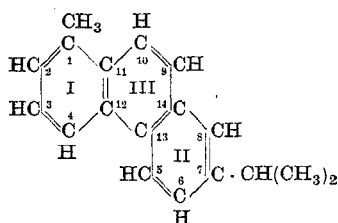
fest; die verschiedenen Möglichkeiten sind daher nur punktiert angedeutet; die an diesem Ring befindlichen H-Atome, deren Verteilung aus dem gleichen Grunde noch unsicher ist, sind dementsprechend eingeklammert.



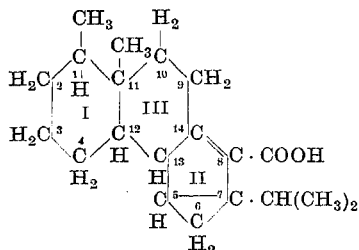
Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ nach Ruzicka.



α -Pimarsäure $C_{20}H_{30}O_2$ nach Ruzicka.



1-Methyl-7-isopropyl-phenanthren.
Reten $C_{15}H_{18}$ nach Bucher.



Pinabietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ nach Virtanen

Kennzahlen und sonstige analytisch verwendbare Eigenschaften des Kolophoniums s. Tab. 192, S. 924.

Über gehärtetes Kolophonium für die Lackherstellung s. S. 926.

C. Harzessenz, Harzsprit, Pinolin, schwere Harzöle¹.

Bei der Destillation des Kolophoniums über freiem Feuer entstehen neben essigsäurehaltigem Sauerwasser, das auf Essigsäure und essigsaures Eisen verarbeitet wird, die als Lösungsmittel, z. B. als Terpinölverschnitt, benutzten leichten Essenzen (Harzsprit, Pinolin, deren Nachweis s. S. 607) und im weiteren Verlauf über 300° siedendes schweres Harzöl, das als Farbträger für Druckfarben, als — minderwertiger — Zusatz zu Schmierölen, Wagenfetten usw. benutzt wird und gemäß S. 338 nachzuweisen ist. Es enthält viel tetrahydroaromatische Kohlenwasserstoffe mit ungesättigten Bindungen, welche seine merkliche Jodzahl bedingen (s. S. 339).

D. Brauerpech.

Der Rückstand der Destillation des Kolophoniums ist das Brauerpech, das sich durch seine dem Kolophonium nahestehenden Reaktionen und Löslichkeitseigenschaften von anderen Pechen aus Erdöl, Braunkohlenteer usw. unterscheiden läßt.

¹ Siehe Seeligmann-Ziecke: Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, 4. Aufl., S. 36/37. Berlin: Union Deutsche Verlagsges. 1930.

Siebentes Kapitel.

Pflanzliche und tierische Fette und Öle.

A. Theoretisches (Zusammensetzung, Entstehung, Physiologie).

(Neubearbeitet von W. Bleyberg.)

I. Allgemeiner chemischer Aufbau. Nomenklatur.

Die aus pflanzlichen oder tierischen Rohstoffen durch Auspressen, Ausschmelzen oder Extrahieren mit organischen Lösungsmitteln gewonnenen öartigen, salbenartigen oder festen Fette bestehen im wesentlichen aus den Triglyceriden der gesättigten und ungesättigten Fettsäuren, ausnahmsweise auch cyclischer Säuren (Chaulmoografette). Neben diesen Triglyceriden, in denen das Glycerin an eine einzige Fettsäure („einsäurige“ oder „gleichsäurige“ Glyceride) oder gleichzeitig an 2 oder 3 verschiedene Fettsäuren („mehrsäurige“ oder „gemischtsäurige“ Glyceride) gebunden sein kann, enthalten die natürlichen Fette stets in wechselnden, meist nur kleinen Mengen freie Fettsäuren sowie andere Nebenbestandteile (freie und gebundene Sterine, Phosphatide, Vitamine, Geruchs-, Geschmacks- und Farbstoffe). Die Art und Menge dieser Nebenbestandteile (s. S. 632f.) ist zum Teil für die Art des Fettes charakteristisch, zum Teil ist sie auch von der Gewinnungsweise (Kalt- oder Warmpressung, Extraktion), dem Raffinationsgrad (Entsäuerung, Bleichung, Dämpfung) und dem Veränderungsgrad (frisches oder ranziges Fett) abhängig¹.

Nach der engeren chemischen Definition sollte nur der Glyceridanteil als „Fett“ gelten; im weiteren Sinne aber umfaßt der Begriff „Fett“ das ganze, aus Triglyceriden (evtl. auch niederen Glyceriden), freien Fettsäuren und natürlichen Nebenbestandteilen zusammengesetzte Gemisch.

Diese Verschiedenheit der Definitionen spielt in der Regel keine Rolle, sie kann aber gelegentlich, wenn die Menge der Nebenbestandteile groß ist, z. B. bei der Fettbestimmung in Sojabohnen, welche viel Phosphatide enthalten, größere praktische Bedeutung erlangen². Den hierbei etwa auftretenden Differenzen kann, solange eine allgemein anerkannte eindeutige Definition des Begriffs „Fett“ fehlt, nur durch besondere Vereinbarungen Rechnung getragen werden.

¹ Auch Fettsäurediglyceride wurden vereinzelt in alten ranzigen Fetten festgestellt, z. B. Dierucin in Rüböl [Reimer u. Will: Ber. **19**, 3320 (1886); s. auch Reimer: ebenda **40**, 256 (1907); Grün: Analyse, Bd. 1, S. 253], andere Diglyceride in Palmfett (Hilditch u. Jones: Journ. chem. Soc. London **1931**, 171) und in Robbentran (Privatmitt. F. Wittka).

² Rewald: Chem.-Ztg. **52**, 1013 (1928); **54**, 134 (1930); H. Fincke: ebenda **54**, 598 (1930); R. Rosenbusch: ebenda **54**, 965 (1930).

Diejenigen Zellbestandteile, welche gleich den Fetten in Äther, Chloroform usw. löslich sind, werden als „Lipoide“ („fettähnliche Stoffe“) bezeichnet; da aber unter diesem Namen chemisch ganz heterogene Stoffe wie Phosphatide (Lecithin, Kephalin) und Sterine bzw. Fettsäureesterinester — in der Medizin bzw. Physiologie hin und wieder sogar die Fette selbst! — zusammengefaßt werden, erscheint die Zweckmäßigkeit eines solchen Sammelnamens zweifelhaft¹.

Von den Fetten unterscheiden sich die festen Wachse dadurch, daß die darin enthaltenen, vorwiegend hochmolekularen gesättigten Fettsäuren nicht mit Glycerin, sondern mit höhermolekularen einwertigen, in selteneren Fällen auch mit zwei- und mehrwertigen Alkoholen verestert sind; charakteristische, nichtesterartige Nebenbestandteile sind freie Fettsäuren und Kohlenwasserstoffe. Die äußerlich fettähnlichen sog. flüssigen Wachse (Spermacetiöl und Döglingtran) enthalten außer Fettsäuren in überwiegender Menge höhere Alkohole neben kleineren Mengen Glycerin. Näheres s. Kapitel „Wachse“ S. 946f.

Die Einteilung der Fette erfolgt gewöhnlich nach ihrer Herkunft sowie nach ihrer Konsistenz bei gewöhnlicher Temperatur (fest oder flüssig) und ihrem Verhalten gegenüber Oxydationseinflüssen (Eintrocknen an der Luft)². Diese Eigenschaften hängen in erster Linie von der Art der in den Fetten enthaltenen Fettsäuren ab: Feste Fette (Cocosfett, Palmfett, Kakao-butter, Schmalz, Talg) enthalten neben flüssigen Fettsäuren größere Mengen gesättigter, meist hochschmelzender Säuren (Palmitin-, Stearinsäure); in nichttrocknenden Ölen (Olivenöl, Mandelöl, Rinderklauenöl, Delphin-kieferöl) sind einfach ungesättigte, flüssige Fettsäuren (Ölsäure), in einzelnen Fällen auch niedrigere (flüssige) gesättigte Säuren (Isovaleriansäure) vorherrschend, während stärker ungesättigte Säuren fast oder ganz fehlen; trocknende Öle (Mohnöl, Leinöl, chinesisches Holzöl) zeigen wiederum hohen Gehalt an mehrfach ungesättigten Säuren (Linol-, Linolen-, Elaeo-stearinsäure). Eine Sonderstellung besitzen das Ricinusöl, dessen Hauptkomponente, die Ricinolsäure, eine ungesättigte Oxyssäure $C_{18}H_{34}O_3$ ist, sowie andererseits die Cruciferenöle, deren Hauptbestandteil Erucasäure ist.

Vielfach wird zwischen die Gruppen der trocknenden und nichttrocknenden Öle noch eine Zwischengruppe „halbtrocknende“ oder „schwachtrocknende“ Öle eingeschoben, welche die Öle mit mäßigem Gehalt an doppelt-ungesättigten Säuren (Linsäure) umfassen soll (Cottonöl, Sojaöl, Sesamöl). Da die Abgrenzung dieser Übergangsgruppe aber naturgemäß nach beiden

¹ Nach E. Overton: Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich **44**, 88 (1899), sollte für die „Lipoide“ ihr Lösungsvermögen für Narkotica wie Äther, Chloroform usw. kennzeichnend sein. Rewald (vgl. vorige Fußnote) will die Bezeichnung Lipoide auf die Phosphatide beschränken, was wegen der bereits erfolgten klaren Abgrenzung dieses Begriffes unzweckmäßig erscheint. Nach E. Abderhalden: Lehrbuch der physiologischen Chemie, 4. Aufl., Teil I, S. 331. 1920, „kann nicht genug betont werden, daß ... vor allem der Begriff „Lipoide“ einen zur Zeit chemisch gar nicht definierbaren Sammelbegriff für alle Verbindungen mit Löslichkeitsverhältnissen, die denen der Fette mehr oder weniger entsprechen, darstellt“. Vgl. im übrigen A. Grün: Analyse, Bd. I, S. 3; R. Rosenbusch: l. c.

² „Trocknende“ und „nichttrocknende“ Öle unterscheidet man gewöhnlich nur bei den pflanzlichen Ölen.

Seiten hin fließend und unsicher ist, hat Halden¹ neuerdings eine Einteilung der Pflanzenfette nach der botanischen Verwandtschaft ihrer Stammpflanzen (von Halden als „Spender“ bezeichnet) durchgeführt, in welcher nur zwei chemische Hauptgruppen beibehalten werden: nichttrocknende Öle und feste Fette einerseits, trocknende Öle andererseits. Die Zwischenglieder werden in diejenige Hauptgruppe eingereiht, zu welcher ihre botanischen Verwandten gehören. Da sich die Einteilung in nichttrocknende, halbtrocknende und trocknende Öle aus praktischen Bedürfnissen heraus ergeben hat und diese immer noch bestehen, wird es schwierig sein, die alte Einteilung heute schon ganz aufzugeben².

In analytischer Hinsicht unterscheiden sich die Fette (bzw. fetten Öle) von den ihnen physikalisch ähnlichen Mineralölen und Wachsen dadurch, daß sie beim Erhitzen mit Kalilauge in durchweg wasserlösliche Reaktionsprodukte (Kaliseifen, Glycerin und seifenlösliche Nebenbestandteile) umgewandelt werden; im Gegensatz hierzu geben Wachse bei dieser Probe neben wasserlöslichen Kaliseifen wasserunlösliche höhere Alkohole, und die im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen bestehenden Mineralöle reagieren mit Kalilauge überhaupt nicht, bleiben also unverändert wasserunlöslich (qualitative Verseifungsprobe, S. 113).

II. Bestandteile der Fette und Wachse.

Die in den Fetten enthaltenen ein- oder mehrsäurigen Glyceride bestehen ihrerseits wiederum aus einfacheren — von Grün³ „Bausteine“ genannten — chemischen Komponenten: Glycerin und Fettsäuren. Daneben finden sich noch kleine Mengen Phosphorsäure und Amine (in den Phosphatiden) sowie Sterine; andere höhere Alkohole und Kohlenwasserstoffe kommen hauptsächlich in den Wachsen vor.

1. Art und Eigenschaften der Fettsäuren.

Die Gruppeneinteilung der natürlich vorkommenden Fettsäuren in gesättigte, ungesättigte Säuren usw. ist oben kurz erwähnt. Näheres über die Trennung der Fettsäuren voneinander und die Reindarstellung einzelner Säuren s. S. 700f.

Nach Hantzsch⁴ können die Fettsäuren in zwei koordinations-isomeren Formen auftreten, und zwar als echte Säuren $R - C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix} \Bigg\} H$ mit ionogen gebundenem Wasserstoff und als Pseudosäuren $R - C \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{smallmatrix}$. In den freien Säuren liegen beide Isomere im Gleichgewichtszustand vor, in den

¹ Halden: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 109 (1929); Halden u. Grün: Analyse der Fette und Wachse, Bd. 2. Berlin 1929.

² S. auch H. Heller: Vorwort zu Bd. 2, 1. Abt. von Ubbelohde: Handbuch, 2. Aufl.

³ Grün: Analyse, Bd. 1, S. 3.

⁴ Hantzsch: Ber. **50**, 1422 (1917); s. auch Oddo: Gazz. chim. Ital. **47**, II, 200, 232 (1917); **48**, I, 17 (1918).

Seifen nur Derivate der echten Säuren, hingegen in den Estern Derivate der Pseudosäuren. Doch besteht die Möglichkeit der Bildung von labilen Estern der echten Säuren, s. S. 642.

a) Gesättigte Fettsäuren. Die Konstitution der in den natürlichen Fetten und Wachsen vorkommenden gesättigten Säuren ist durch Abbau und

Tab. 143. Gitterabstände synthetischer normaler, gesättigter Fettsäuren, ihrer Äthylester und Kalisalze nach Francis, Piper und Malkin⁴.

Kohlenstoff- Atomzahl der Säure	Gitterabstände in Å			
	der freien Säuren		der Äthyl- ester	der neutralen Kalisalze
	B	C		
12	—	27,4	—	30,2
13	31,65	30,0	—	31,85
14	(34,9)	(31,5)	—	33,95
15	35,8	34,2	—	35,8
16	39,1	35,65	22,9	37,9
17	40,5	38,6	24,6	39,8
18	44,0	39,95	25,8	41,97
19	44,5	43,15	26,8	43,8
20	49,0	44,2	(27,6)	46,45
21	49,0	47,8	29,2	47,85
22	53,6	48,5	30,1	50,7
23	53,4	(51,8)	31,36	51,8
24	58,5	52,8	32,1	54,45
25	57,5	(56,2)	(33,5)	—
26	63,3	57,3	34,6	—
27	(62,0)	(60,5)	(35,8)	—
28	(68,2)	(61,4)	(37,0)	—
29	(66,4)	(64,8)	(38,0)	—
30	(73,0)	(65,8)	(39,2)	—

Synthese aufgeklärt. Sie bestehen mit wenigen Ausnahmen aus unverzweigten Kohlenstoffketten mit paariger C-Atomzahl. Krafft¹ hat als erster Stearinsäure durch stufenweise erfolgenden oxydativen Abbau in Palmitin-, Myristin-, Laurin-, Caprin- und Pelargonsäure übergeführt und andererseits Pelargonsäure durch Total-synthese aufgebaut. Hierdurch ist die gerade Kette aller dieser Säuren bewiesen.

Durch Aufnahme der Röntgenspektren von Fettsäurekrystallen² kann man die Abstände der Gitterebenen und damit die absolute Länge der Fettsäuremoleküle feststellen. Die Säuren sind mit ihren Carboxylgruppen paarweise assoziiert, so daß die gemessenen Netzebenenabstände immer die Länge von 2 Molekülen umfassen. Je nach der Vorbereitung der Probe erhält man verschiedene Spektren, welche verschiedenen Krystallmodifikationen entsprechen. Am wichtigsten sind die

von Thibaud³, Francis usw. als B und C (bzw. α und β) bezeichneten Formen, von welchen B die stabilere, z. B. aus Lösungen krystallisierende Form, C eine metastabile, beim Erstarren der geschmolzenen Substanz auftretende Form darstellt. Bei Säuren mit geraden C-Atomzahlen bleibt die Form C noch bei längerer Abkühlung bestehen, bei „ungeraden“ Säuren dagegen ist sie nur wenige Grade unterhalb des Erstarrungspunktes beständig, bei weiterer Abkühlung geht sie in die Form B über. Bei Estern, Alkali-, Blei- und Quecksilbersalzen wurden bisher nur einfache Spektren beobachtet. Tabelle 143 zeigt einige der von Francis, Piper und Malkin gemessenen Gitterabstände, aus denen hervorgeht, daß die Säuren mit geraden und ungeraden C-Atomzahlen — wie sich auch bei den unten zu besprechenden Schmelzpunkten zeigt — zwei getrennte Reihen bilden. Bei den

¹ Krafft: Ber. 15, 1678, 1711 (1882).

² Piper, Malkin u. Austin: Journ. chem. Soc. London 1926, 2310; Trillat: Ann. Physique [10] 6, 82 (1926); Francis, Piper u. Malkin: Proc. Roy. Soc., London. Serie A 128, 214 (1930); vgl. auch den zusammenfassenden Vortrag von F. Halle: Ztschr. angew. Chem. 44, 480 (1931).

³ J. Thibaud u. F. D. La Tour: Compt. rend. Acad. Sciences 190, 945 (1930); 191, 200 (1930).

⁴ Berechnet aus Röntgenspektren, die mit K α -Strahlen von Eisen, $\lambda = 1,9324 \text{ Å}$, aufgenommen wurden. Die eingeklammerten Werte sind durch Inter- bzw. Extrapolation erhalten.

„geraden“ Säuren wächst die „große“ Gitterkonstante B für je 2 C-Atome um 4,6 bis 5,0, im Mittel 4,8 Å; bei den „ungeraden“ nur um 4,0—4,7, im Mittel 4,3 Å; bei der „kleinen“ Konstante C beträgt der Zuwachs in beiden Reihen im Mittel etwa 4,3 Å.

Die Gitterkonstanten äquimolarer Säuregemische liegen zwischen den Werten der Komponenten; dies deutet auf Mischkristallbildung, indem die Netzebenenabstände nunmehr aus zwei ungleichen Molekülen zusammengesetzten Doppelmolekülen entsprechen. Äthylestergemische zeigten auffallenderweise bedeutend höhere Gitterabstände als diejenigen der Komponenten; z. B. zeigte eine Mischung der Ester der C_{22} - und C_{24} -Säuren den Gitterabstand des C_{22} -Esters, was Francis mit der Bildung metastabiler, bei den reinen Estern bisher nicht beobachteter Formen zu erklären versucht. In analytischer Hinsicht dürfte diese Eigentümlichkeit zur Kennzeichnung von Gemischen besonders wertvoll sein.

Eine Übersicht über die teils in natürlichen Fetten und Wachsen aufgefundenen, teils nur synthetisch dargestellten gesättigten Fettsäuren und ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften sowie diejenigen einiger Derivate gibt Tab. 144, S. 620.

Das natürliche Vorkommen von Fettsäuren mit ungerader C-Atomzahl oder verzweigter Kette ist — abgesehen von der Iso-Valeriansäure des Delphinkieferöles, der Tuberkulostearinsäure $C_{18}H_{36}O_2$ und der Phthionsäure $C_{26}H_{52}O_2$ (Isosäuren aus Tuberkelbacillenwachs), vielleicht auch der Säure $C_{21}H_{42}O_2$ aus Japanwachs¹ — bisher in keinem Falle bewiesen. Eine ganze Reihe derartiger in der Literatur beschriebener — besonders hochmolekularer gesättigter — Säuren konnten bei gründlicher Nachprüfung mittels verbesserter Trennungsmethoden — fraktionierte Fällung der Mg- oder Li-Salze sowie besonders fraktionierte Hochvakuumdestillation — als schwer zerlegbare Gemische normaler Säuren mit gerader C-Atomzahl erkannt werden, wie folgende Beispiele zeigen:

Natürliche Heptadecansäure (Margarinsäure, Daturinsäure) $C_{17}H_{34}O_2$, zuerst von Chevreul² im Menschenfett aufgefunden, wurde von W. Heintz³ durch fraktionierte Fällung mit Mg-acetat in Palmitin- und Stearinsäure zerlegt. Auf die abermalige Auffindung der Heptadecansäure im Daturaöl⁴, im Palmfett⁵, im Olivenöl⁶ und im Schweinefett⁷ folgte wiederum ihre Zerlegung⁸, ebenso auf ihre spätere Abscheidung aus Pferdefett⁹, Gänsefett¹⁰, Nachtkerzensamenöl¹¹ und Erdnußöl¹². Die Einheitlichkeit der von H. Meyer und R. Beer¹³ erneut aus Daturaöl abgeschiedenen Heptadecansäure wurde neuerdings widerlegt¹⁴, und in einigen Sonderfällen (Reinfarnblütenextrakt¹⁵, Kaffeebohnenöl¹⁶, Gheddawachs¹⁷)

¹ Flaschenträger u. Halle: Ztschr. physiol. Chem. **190**, 120 (1929).

² Chevreul: Les corps gras industriels d'origine animale. Neudruck 1889. S. 51.

³ W. Heintz: Journ. prakt. Chem. **66**, 1 (1892).

⁴ E. Gérard: Compt. rend. Acad. Sciences **111**, 305 (1890); Ann. Chim. Phys. [6] **27**, 549 (1892).

⁵ Nördlinger: Ztschr. angew. Chem. **5**, 110 (1892).

⁶ Holde u. Stange: Ber. **34**, 2402 (1901).

⁷ Kreis u. Hafner: ebenda **36**, 2770 (1903).

⁸ Holde, Marcusson u. Ubbelohde: ebenda **38**, 1247 (1905).

⁹ Klimont, Meisl u. K. Mayer: Monatsh. Chem. **35**, 1115 (1914).

¹⁰ Klimont u. K. Mayer: ebenda **36**, 281 (1915).

¹¹ Heiduschka u. Lüft: Arch. Pharmaz. **257**, 33 (1919).

¹² Heiduschka u. Felser: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **38**, 241 (1919).

¹³ H. Meyer u. R. Beer: Monatsh. Chem. **33**, 311 (1912).

¹⁴ P. E. Verkade u. J. Coops jr.: Biochem. Ztschr. **206**, 468 (1929).

¹⁵ Matthes u. Serger: Arch. Pharmaz. **247**, 418 (1909).

¹⁶ H. Meyer u. A. Eckert: Monatsh. Chem. **31**, 1227 (1910).

¹⁷ A. Lipp u. E. Kovács: Journ. prakt. Chem. [2] **99**, 243 (1919).

Tabelle 144. Eigenschaften der einbasischen gesättigten Fettsäuren

Formel	Mol.-Gew.	Name ...säure	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt		Dichte		Brechung		Oberflächen- spannung gegen Luft bzw. dgl. Dampf		Viscosität	
				°C	bei mm	d g/l	bei °C	n _D	bei °C	dyn/cm	bei °C	η centi- poisen	bei °C
CH ₂ O ₂	46,0	Ameisen	+ 8,4	100,8	760	1220	20	1,3693 (n _D)	20	38,1	9,2	1,963	15
C ₂ H ₄ O ₂	60,0	Essig	+ 16,7	118,1	760	1051,4	20	1,3715	20	29,0	99,8	1,599	25
C ₃ H ₆ O ₂	74,0	Propion	etwa - 20	141	760	991,6	20	1,3874	19,9	27,2	15	1,394	18
C ₄ H ₈ O ₂	88,1	n-Butter	etwa - 4	163	760	964	20	1,3991	20	19,7	98,5	0,987	40
C ₅ H ₁₀ O ₂	102,1	n-Valerian	- 20 bis - 18	186	760	938,7	20	1,4070 (n _D)	19,1	26,4	20,9	1,107	20
C ₅ H ₁₀ O ₂	102,1	iso-Valerian (Isopropyllessig)	- 34,5 - 31,0	176	760	930,7	19,7	1,4018	22,4	—	—	0,843	40
C ₆ H ₁₂ O ₂	116,1	n-Capron	- 37,6 - 1,5	205	760	922,0	19,6	1,4145	19,6	27,1	18,4	1,538	20
C ₇ H ₁₄ O ₂	130,1	Oenanth	- 6 bis - 12	222-224 114-115	760	917,2	20	1,4216	19,8	—	—	0,6045	90
C ₈ H ₁₆ O ₂	144,1	n-Capryl	+ 16,5	237 124	760	908,7	21	1,4268	21	25,64	17,0	2,415	16,5
C ₉ H ₁₈ O ₂	158,1	Pelargon	+ 12,5	254 143	760	905,7	20	1,4343	19	—	—	0,753	90
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172,2	n-Caprin	31,5	268 154	760	885,8	40	1,4286	40	27,0	25,7	2,411	20
C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186,2	n-Undecan	30	164	15	—	—	—	—	27,7	31,9	4,34	50
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,2	Laurin	44,3 G	176 142	15	857,3	70	1,4266	60	28,5	45	2,88	99
C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214,2	n-Tridecan	45,5	200 0,6/0,7	24	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228,2	Myristin	54,0 (58 L)	196,5	15	852,8	70	1,4273 G	70	28,6	56,8	7,300	50
C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242,2	n-Pentadecan	52 (54 L)	237	100	—	—	—	—	—	—	2,990	99
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256,3	Palmitin	64	215	15	848,7	70	1,4304	70	28,6	65,2	5,835	70
C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,3	Margarin	62	227 (?)	100	853,2	60	1,4342	60	27,9	66,9	4,47	95
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284,3	Stearin	70,1 F 71,5 LT	232	15	846,3	70	1,4321 G	72	28,9	70,0	9,870	70
C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298,3	n-Nonadecan	69,4 F 70 LT	—	—	825,9 Sd	100	1,4255 Sd	100	—	—	5,18	98
C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312,3	n-Eikosan (Arachin)	75,2 F 77 LT	240-250	18	824,0 U	100	1,4250 U	100	—	—	—	—
C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326,3	n-Heneikosan	75,2 F 76 LT	—	—	824,4 Sd	100	1,4276 Sd	100	—	—	—	—
C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340,4	n-Behen	80,0 F 82 LT	—	—	822,1 U	100	1,4270 U	100	—	—	—	—
C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354,4	n-Trikosan	79,6 F 81 LT	—	—	823,3 Sd	100	1,4294 Sd	100	—	—	—	—
C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368,4	n-Tetrakosan (Lignocerin)	84,0 F 86 LT	—	—	820,7 U	100	1,4287 U	100	—	—	—	—
C ₂₅ H ₅₀ O ₂	382,4	n-Pentakosan	83,2 F 85 LT	—	—	822,3 Sd	100	1,4309 Sd	100	—	—	—	—
C ₂₆ H ₅₂ O ₂	396,4	n-Hexakosan (Cerotin)	88,2 F 89 LT	—	—	819,8 U	100	1,4301 U	100	—	—	—	—
C ₂₇ H ₅₄ O ₂	410,4	n-Heptakosan	87,0 Sd	—	—	821,7 Sd	100	1,4321 Sd	100	—	—	—	—
C ₂₈ H ₅₆ O ₂	424,4	n-Octakosan (Montan)	90,5 U	—	—	819,1 U	100	1,4313 U	100	—	—	—	—
C ₂₉ H ₅₈ O ₂	438,5	n-Nonakosan	90,1 Sd	—	—	821,3 Sd	100	1,4329 Sd	100	—	—	—	—
C ₃₀ H ₆₀ O ₂	452,5	n-Triakontan (Melissin)	92,1 U	—	—	—	—	1,4323 U	100	—	—	—	—
C ₃₁ H ₆₂ O ₂	466,5	n-Hentria- kontan	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₃₂ H ₆₄ O ₂	480,5	n-Dotria- kontan	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₃₄ H ₆₈ O ₂	508,5	Ghedda	95	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

¹ Soweit keine andere Quelle angegeben ist, sind die Zahlen aus Beilstein (4. Aufl., Bd. 2 und Aus den mitunter erheblich differierenden Angaben wurden die wahrscheinlichsten ausgesucht, bzw. ab- (Schmelzpunkte von Valerian- und Iso-Valeriansäure). Bei den nach Originalarbeiten zitierten Werten Diss. Techn. Hochsch. Berlin 1925, Holde u. Gentner: Ber. 58, 1418 (1925); L = Levene u. West: Bull. Soc. chim. Belg. 88, 47 (1929); Sd = H. Sidersky: Diplomarb. Techn. Hochsch. Berlin 1933;

$C_{17}H_{32}O_2$, ihrer Methyl-, Äthylester und Anhydride¹.

Methylester			Äthylester			Anhydrid								Hauptvorkommen in Fetten oder Wachsen
Schmelz- punkt ° C	Siede- punkt		Schmelz- punkt ° C	Siede- punkt		Schmelz- punkt ° C	Siede- punkt		Dichte		Brechung			
	° C	bei mm		° C	bei mm		° C	bei mm	d g/l	bei ° C	n _D	bei ° C		
-100	32,5	760	-79	54	760	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-98	57	760	-83	77	760	unter -78	139,6	760	1082	20	1,3901	20	—	Spindelbaumöl
—	80	760	-74	99	760	—	169	760	1017	15	—	—	—	—
—	102	760	-93	120	760	—	199	765	964,7	19,8	—	—	—	Butterfett
—	127	760	—	145	737	—	218	754	922,3	17	—	—	—	—
—	116	760	-99	135	760	—	215	760	929,0	26,7	1,4147	26,7	—	Delphinkieferöl
—	150	760	-67,5	168	760	-40,6 S	143 S	14,5	924,0 S	15	1,4280 S	25	—	Cocosfett
—	53 15	760	—	188	760	+17	271	760	921,7	15	1,4335	15	—	—
—	172	760	—	—	—	—	164	15	—	—	—	—	—	—
-40	133	760	-47	206	760	-1	186	15	906,5 G	17,5	1,4358 G	17,5	—	Cocosfett
—	83 15	760	—	228	757	+16	207	15	—	—	—	—	—	—
—	214	757	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
-18	224	760	—	245	760	+23,9 G	—	—	859,6 G	70	1,4234 G	70	—	Ulmensamenöl, Cocosfett
—	114 15	760	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	123	9-10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+5	148	18	-10	163	25	41,8 G	—	—	855,2 G	70	1,4292 G	70	—	Cocosfett, Palm- kernfett
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
+19	168	15	+11,5	295	760	53,4 G	—	—	850,2 G	70	1,4335 G	70	—	Cocosfett, Palm- kernfett
+18,5 +10	—	—	+14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	196	15	25	185	10	64 G	—	—	847,1 G	70	1,4357 G	70	—	Palmfett, Walrat, Japanwachs
29	—	—	27,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
39,5 LT	215	15	34 LT	199	10	71,5 G	—	—	836,8 G	82	1,4368 G	73	—	Talg, Sheafett
—	—	—	152	0,18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
40,5 LT	—	—	168	0,27	74,4 U	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
47 LT	—	—	42,5 LT	177	0,28	77,7 U	—	—	822,5 U	100	1,4301 U	100	—	Erdnußöl
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
49 LT	—	—	46 LT	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Japanwachs (?)
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
54 LT	—	—	49 LT	185	0,20	81,9 U	—	—	820,6 U	100	1,4320 U	100	—	Erdnußöl
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
56 LT	—	—	53 LT	199	0,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
60 LT	—	—	56,5 LT	199	0,24	86,3 U	—	—	819,6 U	100	1,4329 U	100	—	Erdnußöl, Bienen- wachs
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62 LT	—	—	59 LT	217	0,50	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	59,8 U	—	—	89,5 U	—	—	818,8 U	100	1,4337 U	100	—	Chines. Insektenwachs, Bienenwachs, Mon- tanwachs, Erdnußöl
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	63,3 Sd 65,0 U	—	—	92,9 U	—	—	818,3 U	100	1,4345 U	100	—	Montanwachs, Chines. Insektenwachs
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	94,7 U	—	—	—	—	1,4352 U	100	—	Montanwachs, Bienen- wachs? Chinesisches Insektenwachs?
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Montanwachs, Bienen- wachs? Chinesisches Insektenwachs?
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Gheddawachs

Ergänzungsband 2) bzw. aus Landolt-Börnstein (5. Aufl. nebst 1. und 2. Ergänzungsband) entnommen. gerundete Mittelwerte gebildet. In einigen Fällen großer Differenzen sind mehrere Einzelwerte zitiert bedeuten F = Francis, Piper u. Malkin: Proc. Royal Soc. London A 128, 217 (1930); G = R. Gentner: Journ. biol. Chemistry 18, 463 (1914); LT = Levene u. Taylor: ebenda 59, 905 (1924); S = J. Simon: U = H. Ulrich: Diss. Techn. Hochschule, Berlin 1931, Bleyberg u. Ulrich: Ber. 64, 2504 (1931).

steht die exakte Nachprüfung noch aus, dürfte aber wohl ebenso verlaufen wie in den bereits untersuchten Fällen.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$, Schmelzpunkt 74,5—75°, aus Erdnußöl. Das von Gößmann¹ und Schweizer² als normale Eikosansäure angesehene Präparat wurde von Ehrenstein und Stuewer³ im Hinblick auf den für n-Eikosansäure-methylester zu hohen Schmelzpunkt 54° des zugehörigen Methylesters als Isobehensäure angesprochen, erwies sich jedoch später als Gemisch von mindestens 4 verschiedenen Säuren, das zwar auch n-Eikosansäure enthielt⁴, größtenteils aber aus n-Behensäure bestand⁵.

Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$, Schmelzpunkt 80,5—81°, aus Buchenholzteerparaffin⁶ und Erdnußöl⁷, von Meyer, Brod und Soyka⁸ und Levene und Taylor⁹ als Iso-Tetrakosansäure angesehen, ist ein neben niederen und höheren¹⁰ Säuren hauptsächlich n-Tetrakosansäure¹¹ enthaltendes Gemisch. Das gleiche dürfte vermutlich für die sog. Carnaubasäure, $C_{24}H_{48}O_2$, Schmelzpunkt 72,5°¹², aus Carnaubawachs, Wollfett usw. gelten.

Cerotinsäure oder Neocerotinsäure, $C_{25}H_{50}O_2$ oder $C_{26}H_{52}O_2$ oder $C_{27}H_{54}O_2$, Schmelzpunkt 78—79°, aus Bienenwachs¹³, Chinesischem Insektenwachs¹⁴, Montanwachs¹⁵, auch Hyänasäure¹⁶ genannt. Die ursprünglich mit diesem Namen belegten (weil als einheitlich betrachteten) Fettsäuren aus Bienenwachs und Chinesischem Insektenwachs erwiesen sich bei genaueren Untersuchungen gleichfalls als Gemische, aus denen bereits die normalen Säuren $C_{24}H_{48}O_2$ *, $C_{26}H_{52}O_2$ ** und $C_{28}H_{56}O_2$ † in reiner Form abgeschieden werden konnten.

Cerotin- oder Carboocerinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, Schmelzpunkt 82,5°, aus Bienenwachs¹⁷, Chinesischem Insektenwachs¹⁸ und Montanwachs¹⁹. Auch diese Säure wurde mit Sicherheit als Gemisch von n-Hexakosansäure und n-Octakosansäure (mit Beimengungen weiterer homologer Säuren) erkannt²⁰.

¹ Gößmann: Liebigs Ann. **89**, 1 (1854).

² Schweizer: Arch. Pharmaz. **222**, 757 (1884).

³ Ehrenstein u. Stuewer: Journ. prakt. Chem. [2] **105**, 199 (1923).

⁴ W. D. Cohen: Sect. of Science, Kgl. Akad. Wiss. Amsterdam **28**, 630 (1925).

⁵ Holde, Bleyberg u. I. Rabinowitsch: Ber. **62**, 177 (1929); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 245 (1929); vgl. E. Jantzen u. C. Tiedcke: Journ. prakt. Chem. **127**, 277 (1930).

⁶ Hell u. Hermanns: Ber. **13**, 1709 (1880).

⁷ Kreiling: ebenda **21**, 880 (1888).

⁸ Meyer, Brod u. Soyka: Monatsh. Chem. **34**, 1113 (1913).

⁹ Levene u. Taylor: Journ. biol. Chemistry **61**, 157 (1924).

¹⁰ Holde u. Godbole: Ber. **59**, 36 (1926).

¹¹ P. Brigl u. E. Fuchs: Ztschr. physiol. Chem. **119**, 280 (1922); F. A. Taylor: Proceed. Soc. exp. Biol. a. Med. **27**, 25 (1929); Jantzen u. Tiedcke: l. c.; Taylor: Journ. biol. Chemistry **91**, 541 (1931).

¹² Stürcke: Liebigs Ann. **223**, 306 (1884); Darmstädter u. Lifschütz: Ber. **29**, 619 (1896); **31**, 97 (1898); Rosenheim u. Maclean: Biochemical Journ. **9**, 104 (1915); Röhmman: Biochem. Ztschr. **77**, 298 (1916).

¹³ Brodie: Liebigs Ann. **67**, 180 (1848); Nafziger: ebenda **224**, 225 (1884); M. T. Marie: Ann. Chim. Phys. [7] **7**, 145 (1896); Henriques: Ber. **30**, 1418 (1897); Gascard u. Damoy: Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 1122 (1923).

¹⁴ Brodie: l. c.

¹⁵ H. Tropsch u. A. Kreutzer: Brennstoff-Chem. **3**, 177, 193, 212 (1922).

¹⁶ Carius: Liebigs Ann. **129**, 168 (1864).

* Aus Bienenwachs: Holde u. Bleyberg: Ztschr. angew. Chem. **43**, 897 (1930), Versuche von M. Mattisohn.

** Aus Insektenwachs: ebenda; L. Grubits: Diss. Univ. Berlin 1930.

† Holde: Ztschr. angew. Chem. **44**, 480 (1931); E. Schimmerling: Diss. Univ. Wien 1931.

¹⁷ Gascard u. Damoy: l. c.; P. Levy: Ztschr. angew. Chem. **43**, 574 (1930).

¹⁸ Gascard: Compt. rend. Acad. Sciences **170**, 1326 (1920).

¹⁹ Tropsch u. Kreutzer: l. c.

²⁰ Holde, Bleyberg u. Vohrer: Brennstoff-Chem. **11**, 128, 146 (1930); Holde: Ztschr. angew. Chem. **44**, 480 (1931); Grubits: l. c.; Schimmerling: l. c.

Montansäure, $C_{28}H_{56}O_2^*$, Schmelzpunkt $84/85^\circ$, oder $C_{29}H_{58}O_2^{**}$, Schmelzpunkt $86,5^\circ$, aus Montanwachs, ursprünglich ebenfalls als einheitlich betrachtet und nur hinsichtlich der Formel umstritten, wurde zuerst von Rigg¹ als Gemisch von mindestens 3 homologen Säuren erkannt. H. Tropsch und Mitarbeiter² fanden bei der Zerlegung der Montansäure durch fraktionierte Destillation der Methylester ausschließlich Säuren mit ungeraden C-Atomzahlen 25, 27, 29, 31, welche aber ihren Schmelzpunkten nach nicht die von den genannten Forschern angenommenen normalen Säuren sein konnten und daher als Isosäuren anzusehen wären. Diese Befunde wurden jedoch von Holde, Bleyberg und Vohrer³ durch Isolierung und Identifizierung der n-Hexakosansäure und n-Octakosansäure aus Montanwachs widerlegt; nach letzteren Autoren enthält die Montansäure nur normale Säuren mit geraden C-Atomzahlen, mindestens von C_{24} bis C_{32} , vielleicht auch darüber hinaus.

Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$ oder $C_{31}H_{62}O_2$, Schmelzpunktsangaben zwischen $88,5$ und 91° , aus Bienenwachs⁴ und Montanwachs⁵. Diese Säure, deren Formel ebenfalls umstritten ist, wurde noch nicht in der oben beschriebenen Weise auf Einheitlichkeit geprüft. Gegenüber den Schmelzpunkten der entsprechenden normalen Säuren $C_{30}H_{60}O_2$, Schmelzpunkt 92° ⁶, und $C_{31}H_{62}O_2$ (noch nicht synthetisiert), vermutlich Schmelzpunkt 91° , bestehen nur geringe Differenzen; aus Analogiegründen ist aber zu vermuten, daß es sich bei den bisher untersuchten Präparaten um Gemische von n-Triakotansäure mit größeren oder kleineren Beimengungen höherer Säuren ($C_{32}H_{64}O_2$ usw.) handelte.

Alle bei gewöhnlicher Temperatur festen gesättigten Fettsäuren sind in ganz reinem Zustand nach dem Erstarren aus dem Schmelzfluß grobkristallin und von lockerem Gefüge; Gemische verschiedener homologer Säuren (z. B. Palmitin- und Stearinsäure) bilden dagegen, wie schon von H. Kopp⁷ beobachtet, kompakte Massen mit glatter glänzender Oberfläche und mit mikrokristalliner Struktur. Diese Verschiedenheit des Aussehens wurde mit Erfolg zur Beurteilung der Einheitlichkeit der aus Fetten und Wachsen abgeschiedenen Säuren herangezogen⁸. Reine normale Säuren mit ungeraden C-Atomzahlen (19, 21 usw.) zeigen eine noch stärkere Krystallisationstendenz als „gerade“ Säuren; beim Erstarren lösen sie sich von Glas- oder Porzellanunterlagen von selbst ab⁹.

Ein weiteres, sehr empfindliches Reinheitskriterium bildet der Schmelzpunkt, der schon durch geringe Verunreinigungen, auch sehr kleine, am Mol.-Gew. noch nicht erkennbare Beimengungen homologer Säuren, merklich herabgedrückt wird¹⁰.

* H. Meyer u. L. Brod: Monatsh. Chem. **34**, 1143 (1913); Pschorr u. Pfaff: Ber. **53**, 2147 (1920).

** Hell: Ztschr. angew. Chem. **13**, 556 (1900); v. Boyen: ebenda **14**, 1110 (1901).

¹ Rigg: Trans. New Zealand Inst. **44**, 271 (1912).

² Tropsch u. Kreutz: Brennstoff-Chem. **3**, 177, 193, 212 (1922); Tropsch u. Dilthey: ebenda **6**, 65 (1925); Tropsch u. Koch: ebenda **10**, 82 (1929).

³ Holde, Bleyberg u. Vohrer: Brennstoff-Chem. **11**, 128, 146 (1930).

⁴ Schalfew: Ber. **9**, 278 (1876); Nafzger: Liebigs Ann. **224**, 249 (1884); Marie: Ann. Chim. Phys. [7] **7**, 158 (1896); Gascard u. Damoy: Compt. rend. Acad. Sciences **177**, 1222 (1923). ⁵ Rigg: l. c.; Tropsch u. Koch: l. c.

⁶ Bleyberg u. Ulrich: Ber. **64**, 2512 (1931).

⁷ H. Kopp: Liebigs Ann. **93**, 184 (1855).

⁸ Holde u. Bleyberg: Ztschr. angew. Chem. **43**, 901 (1930).

⁹ Francis, Piper u. Malkin: Proceed. Roy. Soc., London. Serie A **123**, 219 (1930); die Erscheinung wurde auch im Laboratorium des Verfassers regelmäßig beobachtet.

¹⁰ Über die Schmelzpunkte reiner und gemischter gesättigter Fettsäuren, insbesondere die Bildung von Molekülverbindungen und Mischkrystallen zwischen Homologen beim Erstarren von Fettsäuregemischen s. E. Jantzen: Ztschr. angew. Chem. **44**, 482 (1931).

Gemäß Tabelle 144 steigen die Schmelzpunkte, innerhalb jeder der beiden Reihen der Säuren mit geraden und ungeraden C-Atomzahlen für sich, mit zunehmenden Mol.-Gew. stetig an (abgesehen von den ersten drei Gliedern, welche, wohl infolge Assoziation, höhere Schmelzpunkte als die nächstfolgenden Glieder zeigen). Im ganzen bilden die Schmelzpunkte aller Säuren aber in graphischer Darstellung eine Zickzacklinie, weil jede Säure mit $2n + 1$ C-Atomen etwas niedriger schmilzt als die vorangehende Säure mit $2n$ C-Atomen. Auf diese Eigentümlichkeit ist offenbar die wiederholte Auffindung angeblich einheitlicher „ungerader“ Säuren (z. B. $C_{17}H_{34}O_2$) zurückzuführen, da sie zur Folge hat, daß — ungefähr äquimolare — Gemische benachbarter „gerader“ Säuren (z. B. $C_{16}H_{32}O_2$ und $C_{18}H_{36}O_2$) nicht nur das mittlere Mol.-Gew., sondern auch ungefähr den richtigen Schmelzpunkt der dazwischen liegenden „ungeraden“ Säure zeigen können. Umgekehrt können Gemische der an sich schon niedriger schmelzenden „ungeraden“ Säuren natürlich niemals einheitliche „gerade“ (normale) Säuren vortauschen.

Die meisten anderen physikalischen Eigenschaften, die zur Reinheitsprüfung der Fettsäuren herangezogen werden könnten (insbesondere Dichte und Brechung), sind — weil diese Eigenschaften in großer Annäherung additiv sind, d. h. sich in Gemischen homologer Säuren linear mit der Zusammensetzung ändern — gegenüber der Schmelzpunktsbestimmung von geringerem Wert¹. Auch die oben angeführten Röntgenspektren der Fettsäuren (s. S. 618) scheinen zur Entscheidung der Frage, ob in einem gegebenen Fall ein wirkliches Fettsäure-individuum vorliegt oder ob seine Einheitlichkeit durch ein äquimolares Gemisch homologer Säuren vorgetauscht wird, nicht auszureichen², eher vielleicht diejenigen der Äthylester (s. o.). Nicht additiv sind nach Lederer³ die Viscositäten von Fettsäuregemischen, so daß Viscositätsbestimmungen zur Reinheitsprüfung besonders geeignet wären; indessen liegen hierüber anscheinend noch keine eingehenderen Untersuchungen vor⁴. Weiteres über physikalische Eigenschaften der Fettsäuren s. S. 742f.

b) Ungesättigte Fettsäuren⁵. Eine Übersicht über die wichtigsten natürlich vorkommenden, einfach oder mehrfach ungesättigten Fettsäuren gibt Tabelle 145. Auch diese Säuren bestehen — mit Ausnahme der cyclischen Chaulmoogra- und Hydnocarpussäure (Tab. 146) — aus unverzweigten Kohlenstoffketten mit geraden C-Atomzahlen, wie durch katalytische Reduktion zu den entsprechenden gesättigten Fettsäuren bewiesen wurde. Am wichtigsten sind die Säuren der C_{18} -Gruppe, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Elaeostearinsäure, die bei der katalytischen Hydrierung sämtlich in Stearinsäure übergehen, nächstdem die ungesättigten C_{22} -Säuren, von denen bisher Erucasäure (aus Rüböl) und Clupanodonsäure (aus Sardinenträn) in reiner Form isoliert und auch bezüglich der Konstitution genauer erforscht sind.

Die ungesättigten Säuren lagern, wie alle Äthylenverbindungen, viele reaktionsfähige Stoffe, besonders Halogene, Halogenwasserstoff, Ozon, Schwefelsäure usw., an; durch schwache Oxydationsmittel (z. B. kalte verdünnte Permanganatlösung) werden sie in die entsprechenden Polyoxysäuren übergeführt, durch stärkere Oxydationsmittel an der Stelle der Doppelbindung aufgespalten; diese Eigenschaften werden zur Erforschung ihrer Konstitution (Bestimmung der Lage der Doppelbindungen) benutzt (s. u.).

¹ E. L. Lederer: Ztschr. angew. Chem. **44**, 480 (1931); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **38**, 177 (1931).

² Verkade u. Coops jr.: Biochem. Ztschr. **206**, 468 (1929). ³ Lederer: l. c.

⁴ Für Triglyceride (Trilaurin, -myristin usw.) geben R. B. Joglekar u. H. E. Watson: Journ. Soc. chem. Ind. **47**, 365 (1928); C. **1929**, I, 988, bereits an, daß die Viscosität das beste Reinheitskriterium darstellt.

⁵ Unter Mitwirkung von F. Wittka.

Die einfach ungesättigten Säuren können in 2 verschiedenen geometrisch-isomeren Formen (Cis- und Trans-Form) auftreten, von denen aber in den Naturprodukten bisher immer nur eine, die niedriger schmelzende, gefunden wurde. Mit der Zahl der Doppelbindungen wächst die Zahl der möglichen geometrischen Isomeren, bei n Doppelbindungen auf 2^n Isomere, jedoch ist es bei den mehrfach ungesättigten Säuren, mit Ausnahme der α - und β -Elaeostearinsäure¹, noch nicht gelungen, einwandfrei festzustellen, ob die — auf dem Wege über die Bromide hergestellten — reinen Säuren einzelne Individuen oder Gemische verschiedener Isomere darstellen.

Von den einfach ungesättigten Säuren lassen sich die natürlich vorkommenden durch Behandlung mit salpetriger Säure², schwefliger Säure oder Bisulfit³, Schwefel⁴, phosphoriger und unterphosphoriger Säure⁵ in die höherschmelzenden Formen umlagern. So entstehen aus Ölsäure Elaidinsäure, aus Erucasäure Brassidinsäure und aus Ricinolsäure (s. Tabelle 146) Ricinelaidinsäure⁶. Welcher der beiden Formen die Cis- und welcher die Trans-Formel zukommt, steht noch nicht fest, da manche Reaktionen für die Cis-, andere wieder für die Trans-Formel bei der gleichen Substanz sprechen. Z. B. spalten die Dibromide der Öl- und Erucasäure leichter als diejenigen der Elaidin- und Brassidinsäure beim Erhitzen mit alkoholischer KOH 2 Mol HBr ab unter Übergang in Stearol- bzw. Behenolsäure, nach welcher Reaktion die erstgenannten Säuren als Trans-Formen anzusehen wären. Andererseits ist aber die Elaidinierung ein exothermer Prozeß, d. h. Elaidin- und Brassidinsäure sind energieärmer als Öl- bzw. Erucasäure⁷, was für die Cisstruktur der letztgenannten Säuren sprechen würde. Ebenso spricht die schnellere Wasserstoffaufnahme der Öl- und Erucasäure gegenüber der Elaidin- bzw. Brassidinsäure bei der katalytischen Hydrierung mit Palladium für die Cisform der ersteren Säuren⁸. Ganz eigentümlich ist das Verhalten dieser Säuren bei der Überführung in die Dioxysäuren. Von letzteren existiert je eine hochschmelzende und eine niedrigschmelzende Form (Dioxystearinsäuren vom Schmelzpunkt 134⁰ und 99⁰, Dioxylinsäuren vom Schmelzpunkt 133⁰ und 100⁰); diese Säuren sind aber nicht einfach bestimmten ungesättigten Säuren zugeordnet, sondern bei der Oxydation mit Persulfat in saurer Lösung⁹ geben Öl- und Erucasäure die niedrigschmelzenden, Elaidin- und Brassidinsäure die hochschmelzenden Oxysäuren, bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung¹⁰ ist es umgekehrt. Auch auf Grund der verschiedenen Veresterungsgeschwindigkeiten läßt sich die Konfiguration stereoisomere Säuren nicht sicher bestimmen¹¹. Aus den Röntgenspektren der Öl- und Elaidinsäure schließt Lederer¹², daß Ölsäure die Cis-Form besitzt.

¹ Nach E. Eigenberger: Journ. prakt. Chem. [N. F.] **136**, 75 (1933), ist auch die β -Elaeostearinsäure nicht einheitlich, sondern es gibt 4 Typen von β -Formen, die sich ineinander umwandeln lassen.

² Mayer: Liebigs Ann. **35**, 174 (1840); Holde u. Rietz: Ber. **57**, 101 (1924).

³ Saizew: Journ. russ. physikal.-chem. Ges. **24**, 477 (1892); Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 73 (1894).

⁴ G. Rankoff: Ber. **62**, 2712 (1929); **64**, 619 (1931).

⁵ Fokin: Journ. russ. physikal.-chem. Ges. **42**, 1071 (1910); C. **1910**, II, 1747.

⁶ Nach H. N. Griffiths u. T. P. Hilditch: Journ. chem. Soc. London **1932**, 2315, verläuft die Elaidinierung reversibel; von beiden Seiten her wird derselbe Gleichgewichtszustand erreicht, seine Lage ist aber von der Elaidinierungsmethode abhängig.

⁷ Nach Landolt-Börnstein: 5. Aufl., S. 1002, ist z. B. die Verbrennungswärme von Erucasäure 9739, von Brassidinsäure 9718 cal/g; nach Keffler: Rec. trav. chim. Pays-Bas **49**, 415 (1930), sind die entsprechenden Zahlen für Ölsäure 9450, für Elaidinsäure nur 9342 cal/g.

⁸ Paal u. Schiedewitz: Ber. **60**, 1221 (1927); **63**, 771 (1930).

⁹ Albitzky: Journ. prakt. Chem. **61**, 65 (1900); Ber. **33**, 2909 (1900).

¹⁰ Saizew: Journ. prakt. Chem. **34**, 304, 315 (1886).

¹¹ Sudborough u. Lloyd: Journ. chem. Soc. London **73**, 81 (1898); derselbe u. Davies: ebenda **95**, 975 (1909); Auwers u. Wissebach: Ber. **56**, 715 (1923).

¹² E. L. Lederer: Fettchem. Umschau **40**, 3 (1933).

Tabelle 145. Eigenschaften der einbasischen ungesättigten Fettsäuren

Formel	Mol.-Gew.	Name [Numerierung der C-Atome durchweg von der Carboxyl- gruppe (1) aus]	Schmelz- punkt °	Siedepunkt		Spez. Gew.	
				°	mm Hg	g/l	bei °
$C_5H_8O_2$	100	Δ 2,3-, 2-Methylbutensäure, Tiglinsäure ¹	64,5	198,5	760	964,1	76
$C_{10}H_{18}O_2$	170	Δ 9,10-Decensäure ²	30	165	20	—	—
$C_{12}H_{22}O_2$	198	Dodecensäure ³	—	—	—	—	—
$C_{14}H_{26}O_2$	226	Δ 4,5-Tetradecensäure ⁴ , Tsuzusäure	20	—	—	—	—
		Δ 5,6-Tetradecensäure ⁵ , Physetersäure	—	190/200	20	904,4	20
		Δ 9,10-Tetradecensäure ⁶	—	—	—	—	—
$C_{16}H_{30}O_2$	254	Δ 9,10-Hexadecensäure ⁷ , Zooarinsäure	30	—	—	898,3	15
$C_{18}H_{34}O_2$	282	Δ 6,7-Octadecensäure ⁸ , Petroselinäure	34	—	—	—	—
		dgl., Petroselaidinsäure	52/53	—	—	—	—
		Δ 9,10-Octadecensäure, Ölsäure	14	223	10	899,8	11,8
		dgl., Elaidinsäure	44,4	225	10	850,5	79,3
		Δ 10,11-Octadecensäure, Iso-Ölsäure	45	—	—	—	—
		Δ 11,12-Octadecensäure ⁹ , Vaccensäure	39	—	—	856,0	70
$C_{22}H_{42}O_2$	338	Δ 11,12-Dokosensäure, Cetoleinsäure ¹⁰	32/33	—	—	—	—
		Δ 13,14-Dokosensäure, Erucasäure	34	254,5	10	860,2	55,4
		dgl., Brassidinsäure	60	256	10	858,5	57,1
$C_{18}H_{32}O_2$	280	Δ 9,10-, 12,13-Octadeca- diensäure, Linolsäure ¹¹	—9,5	202	1,4	902,5	20
		Δ 6,7-Octadecensäure, Tarininsäure ¹²	50,5	—	—	—	—
$C_{18}H_{30}O_2$	278	Δ 9,10-, 12,13-, 15,16-Octa- decatriensäure, Linolen- säure	—	230	17	904,6	20
		Δ 9,10-, 11,12-, 13,14-Octa- decatriensäure, α-Elaeostearinsäure ¹³	48	235	12	898,0	56
		dgl., β-Elaeostearinsäure	72	—	—	883,9	86
$C_{22}H_{34}O_2$	330	Dokosapentensäure, Clupanodonsäure ¹⁴	—78	236	5	938,5	15

¹ R. Boehm: Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **79**, 138 (1915). ² Grün u. **37**, 228 (1924). ⁴ M. Tsujimoto: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**, 227 (1928). ⁶ Armstrong u. Hilditch: Journ. Soc. chem. Ind. **44**, 180 T Japan [Suppl.] **30**, 155 (1927); nach M. Tsujimoto: Chem. Umschau Fette, Hofstädter: Liebigs Ann. **91**, 177 (1854). ⁸ Vongerichten u. Köhler: Ber. l. c.; E. André u. H. Canal: Bull. Soc. chim. France [4] **45**, 498 (1929). ¹¹ R. D. Acad. Sciences **114**, 79 (1892); **122**, 1000 (1896); Posternak: ebenda **162**, Messungen: E. Roßmann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **39**, 220

$C_nH_{2n-2}O_2$ bis $C_nH_{2n-10}O_2$, ihrer Methyl- und Äthylester.

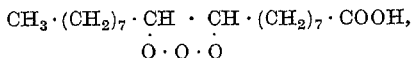
Refraktion		Jod- zahl	Methylester		Äthylester		Vorkommen
n_D	bei °		Siede- punkt °	mm Hg	Siede- punkt °	mm Hg	
1,43297	76	253,8	—	—	100	30	Crotonharz
—	—	149,3	117	13	—	—	Butterfett
—	—	127,8	—	—	—	—	Butterfett
1,4572	15	112,2	158/168 (roh)	15	—	—	Tsuzuöl
1,4547	20	112,2	—	—	—	—	Spermöl
—	—	—	—	—	—	—	Waltran
1,4605	15	99,8	—	—	—	—	Spermöl, Waltran
—	—	89,9	—	—	—	—	Petersiliensamenöl, Efeusamenöl
—	—	89,9	—	—	—	—	—
1,4621	11,8	89,9	212/213	15	216/218	15	in fast allen Ölen
1,4358	79,4	89,9	—	—	173/174	0,75	—
—	—	89,9	—	—	—	—	—
1,4407	70	89,9	—	—	—	—	Butter, Rinder- und Hammeltalg
—	—	—	—	—	—	—	Haifischleberöl, Waltran
1,4534	45	75,0	239	18	229	5	Rüböle, Senföle
1,4461	57,1	75,0	Schmp. 34/35	—	Schmp. 29/30	—	—
1,4788	20	181,1	207/208	11	270/275	180	Leinöl, Mohnöl, Hanföl
—	—	—	—	—	—	—	Taririfett
—	—	273,7	207	14	—	—	Leinöl
1,5080	56	273,7	207	14	132	0,001	Holzöl
1,4970	80	273,7	209	10	232	15	—
1,5039	15	384,2	222	5	—	—	Japanisches Sardinöl

Wirth: Ber. 55, 2197, 2206 (1922). ³ Grün u. Winkler: Ztschr. angew. Chem. 35, 225 (1928). ⁵ Tsujimoto: ebenda 30, 33 (1923); 32, 202 (1925); 34, 9 (1927); (1925). ⁷ Armstrong u. Hilditch: l. c.; Y. Toyama: Journ. Soc. chem. Ind., Öle, Wachse, Harze 35, 227 (1928), identisch mit der Physetölsäure von P. G. 42, 1638 (1909). ⁹ S. Bertram: Biochem. Ztschr. 197, 433 (1928). ¹⁰ Y. Toyama: Haworth: Journ. chem. Soc. London 1929, 1456. ¹² Arnaud: Compt. rend. 944 (1916). ¹³ Böseken: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 44, 241 (1925). Neuere (1932). ¹⁴ M. Tsujimoto: ebenda 33, 285 (1926).

Außer Eruca- und Brassidinsäure wurde noch eine dritte, isomere Säure $C_{22}H_{42}O_2$, die sog. Iso-Erucasäure, künstlich hergestellt¹, deren Doppelbindung an der gleichen Stelle (13-14) wie bei Eruca- und Brassidinsäure liegen soll. Da — wenigstens bei der bisher üblichen Darstellung der Konstitution organischer Verbindungen — nicht mehr als zwei isomere Verbindungen dieser Art formulierbar sind, erscheint die Individualität der Iso-Erucasäure fraglich. Nach Mirchandani und Simonsen² ist Iso-Erucasäure nur ein sehr schwer zerlegbares Gemisch einer Δ 14,15- mit einer Δ 12,13-Dokosensäure.

Die Lage der Doppelbindungen in den verschiedenen Säuren läßt sich am sichersten, d. h. ohne jede Gefahr einer Verschiebung der Bindungen während der Untersuchung, durch Anlagerung von Ozon nach Harries, Aufspaltung der gebildeten Ozonide mit Wasser und Untersuchung der Spaltprodukte ermitteln.

So wurde beim Behandeln von Ölsäure mit ozonisiertem Sauerstoff ein Ozonid



unter Umständen auch ein Ölsäureperozonid $C_{18}H_{34}O_6$ und ein Ölsäureüberperozonid $C_{18}H_{34}O_7$ erhalten, die sich durch Natriumbicarbonat in das normale Ozonid überführen ließen³. Dieses wird beim Erhitzen mit Wasser oder Eisessig gespalten in Nonylaldehyd $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$ bzw. in dessen spontan sich bildendes Oxydationsprodukt Pelargonsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ und den ebenfalls sehr unbeständigen Halbaldehyd der Azelainsäure $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{CHO}$ bzw. in dessen sich spontan bildendes Oxydationsprodukt Azelainsäure $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$. Später⁴ konnten noch die Peroxyde der beiden Aldehyde als die primären Spaltungsprodukte des Ozonids isoliert werden.

Elaidinsäure, auf gleiche Weise ozonisiert, lieferte ein ganz ähnliches Ozonid mit genau denselben Zersetzungsprodukten. Die Stereoisomerie der Ölsäure und Elaidinsäure und der Sitz der Doppelbindung in der Mitte der Kohlenstoffkette war damit bewiesen, und der Ölsäure wie der Elaidinsäure kommt hiermit die Formel $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ zu.

Ältere Versuche, die Lage der Doppelbindung zu bestimmen, wie die Oxydation mit Permanganat⁵ in verdünnter alkalischer Lösung oder mit Persulfat⁶ in saurer Lösung, ferner durch Überführung in Stearolsäure, Ketostearinsäure und Ketoximsäure, welche durch die Beckmannsche Umlagerung am Orte der Doppelbindung aufgespalten wurde⁷, ergaben das gleiche Resultat; desgl. spätere Versuche mit Peressigsäure⁸, Perbenzoesäure⁹, Wasserstoffperoxyd¹⁰ und mit KMnO_4 in Aceton¹¹ unter Ausschuß von Wasser. Besonders die letzte Methode ist wichtig, da bei ihrer Anwendung eine Nachoxydation der gebildeten Säuren vermieden wird.

¹ Alexandrow u. N. Saizew: Journ. russ. physikal.-chem. Ges. **24**, 486, 496 (1892); Journ. prakt. Chem. [2] **49**, 59 (1894); Saizew: ebenda [2] **50**, 65 (1894); Ponzio: Gazz. chim. Ital. **34**, II, 51 (1904); Mascarelli u. Toschi: ebenda **45**, I, 318 (1915); Mascarelli u. Sanna: ebenda **45**, II, 214 (1915).

² Mirchandani u. Simonsen: Journ. chem. Soc. London **1927**, 371.

³ Harries u. Thieme: Liebigs Ann. **343**, 318 (1906); Molinari u. Soncini: Chem.-Ztg. **29**, 715 (1905).

⁴ Harries u. Türk: Ber. **39**, 3732 (1906).

⁵ Saizew: Journ. prakt. Chem. **34**, 304, 315 (1886).

⁶ Albitzky: ebenda **61**, 65 (1900); Ber. **33**, 2909 (1900).

⁷ Baruch: ebenda **27**, 172 (1895).

⁸ Böseken u. Belinfante: Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **45**, 314 (1926); W. C. Smit: ebenda **49**, 675, 686, 691 (1930).

⁹ Nametkin u. Abakumowskaja: Journ. prakt. Chem. **115**, 56 (1927).

¹⁰ Hilditch u. Lea: Journ. chem. Soc. London **1928**, 1567.

¹¹ Hilditch: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 354 (1930).

Hingegen ist die Kalischmelze für Zwecke der Konstitutionsbestimmung unbrauchbar, da hierbei, unabhängig von der ursprünglichen Lage der Doppelbindung, die Aufspaltung unter Wanderung der Doppelbindung stets zwischen dem α - und β -Kohlenstoffatom stattfindet. So ergibt Ölsäure¹ bei der Kalischmelze Essigsäure und Palmitinsäure in guter Ausbeute, Erucasäure in allerdings nur schlechter Ausbeute n-Eikosansäure. Dioxysäuren werden dagegen, wie zu erwarten, zwischen den beiden OH-Gruppen aufgespalten².

Nach den angegebenen Methoden wurden auch die Konstitutionsformeln der Petroselinssäure³, der Vaccensäure⁴, der Iso-Ölsäure⁵ usw. ermittelt.

Die Konstitution der bei der Härtung⁶ sich bildenden festen Isoölsäuren ist noch nicht sicher festgestellt.

Die Konstitution der Eruca- und Brassidinsäure ergab sich aus den bei der Ozonisierung⁷ beider Säuren übereinstimmend erhaltenen Spaltstücken: Nonylaldehyd $C_9H_{18}O$ bzw. Pelargonsäure $C_9H_{18}O_2$ und Brassylsäure $C_{13}H_{24}O_4$ zu $CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_{11}COOH$. Analog wurden die in Tabelle 145 angegebenen Formeln der Zoomarin-, Cetolein-, Linol-, Linolen- und Elaeostearinsäure ermittelt. Die 5 Doppelbindungen der Clupanodonsäure $C_{29}H_{54}O_2$ liegen nach Tsujimoto⁸ vermutlich in 4-5, 7-8 oder 8-9, 11-12, 15-16 und 19-20-Stellung.

Die Elaeostearinsäure, $C_{18}H_{30}O_2$, (der Hauptbestandteil des chinesischen Holzöles) wurde lange Zeit als nur zweifach ungesättigte Säure $C_{18}H_{32}O_2$ (isomer mit Linolsäure) angesehen⁹, da sie infolge der konjugierten Anordnung ihrer 3 Doppelbindungen bei der Jodzählbestimmung unter gewöhnlichen Umständen nur etwa 4 statt 6 Halogenatome addiert. Erst Böeseken und seine Mitarbeiter¹⁰ schlossen aus der ungewöhnlich hohen Refraktion der Säure bzw. des chinesischen Holzöles auf die Gegenwart von 3 konjugierten Doppelbindungen, die dann auch durch Anlagerung von 6 Atomen Halogen¹¹ bzw. Wasserstoff¹² sowie durch Darstellung des kristallisierten Hexabromids¹³ sicher nachgewiesen wurden. Bemerkenswert ist die Umwandlung der α - in die β -Elaeostearinsäure, welche leicht durch Erwärmen der α -Säure mit Spuren Schwefel oder durch Belichtung der α -Säure mit Sonnenlicht, besonders bei Gegenwart von Spuren Jod in Petrolätherlösung, erfolgt.

Andere natürlich vorkommende Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen sind bisher nicht bekannt, jedoch wurde eine solche Säure (Δ 9,10-11,12-Linolsäure)

¹ Marane: Ber. **2**, 359 (1869).

² Eckert: Monatsh. Chem. **38**, 1 (1917); Thoms u. Reiniger: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **32**, 124 (1922).

³ Vongerichten u. Köhler: Ber. **42**, 1638 (1909); Hilditch u. Jones: Journ. Soc. chem. Ind. **46**, T, 174 (1927).

⁴ Bertram: Biochem. Ztschr. **197**, 433 (1928).

⁵ Shukow u. Schestakow: Journ. prakt. Chem. [2] **67**, 417 (1903); Jegorow: ebenda **86**, 539 (1912).

⁶ S. Ueno: Journ. Soc. chem. Ind. Jap. Suppl. **1930**, 62; Hilditch u. Vidyarthi: Proceed. Roy. Soc., London. Serie A **122**, 563 (1929).

⁷ Thieme: Diss. Kiel 1906; Holde u. Zadek: Ber. **56**, 2052 (1923).

⁸ Tsujimoto: Bull. chem. Soc. Japan **3**, 299 (1928); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 236 (1929).

⁹ Majima: Ber. **42**, 674 (1909); v. Schapring: Diss. Karlsruhe 1911.

¹⁰ Böeseken u. Ravenswaay: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **44**, 241 (1925); Böeseken u. Gelber: ebenda **46**, 258 (1927).

¹¹ Böeseken, Hoogl, Broek u. Smit: ebenda **46**, 619 (1927); H. P. Kaufmann: Ber. **59**, 1390 (1926).

¹² Grün: Ztschr. angew. Chem. **39**, 381 (1926).

¹³ Durch Bromierung unter Bestrahlung mit ultravioletttem Licht, K. H. Bauer u. E. Rohrbach: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**, 53 (1928).

von Böeseken, Smit und Gaster¹ zum Studium ihrer Eigenschaften durch Vakuumdestillation von Ricinelaidinsäure künstlich hergestellt.

Über die Konfiguration der mehrfach ungesättigten Säuren ist, wie oben erwähnt, noch nichts Näheres bekannt². Zwar wurde aus der Tatsache, daß bei der Bromierung der Linolsäure nur etwa 50 % hochschmelzendes Linolsäure-tetrabromid (Schmp. 114°), im übrigen niedriger schmelzende bzw. flüssige Bromide gebildet werden, geschlossen, daß die Linolsäure ein Gemisch verschiedener Isomerer (mit gleicher Lage der Doppelbindungen) darstellte, von denen nur die sog. α -Linolsäure das hochschmelzende Tetrabromid liefern sollte; jedoch ist diese Annahme durchaus unbewiesen. Die durch Entbromung des Tetrabromids vom Schmp. 114° erhaltene Linolsäure liefert nämlich bei nochmaliger Bromierung wieder nur etwa 50 % hochschmelzendes Tetrabromid, was beweist, daß beim Entbromen und Wiederbromieren insgesamt eine partielle Umlagerung der Säure eintritt; ob dies aber bei der Anlagerung oder der Abspaltung des Broms oder bei beiden Prozessen geschieht, ist bisher nicht festgestellt. Der verhältnismäßig scharfe Schmp. — 8 bis — 7° der aus dem festen Bromid dargestellten Linolsäure³ scheint aber eher für eine Einheitlichkeit dieser Säure und somit für eine Umlagerung bei der Bromierung zu sprechen. Genau das Gleiche gilt für die Linolensäure des Leinöls, welche beim Bromieren neben α -Linolensäure-hexabromid vom Schmp. etwa 180° auch flüssige Bromide ergibt. Auch hier ist das Vorliegen verschiedener isomerer Linolensäuren selbst weder in den Naturprodukten noch in der durch Reduktion des Hexabromids erhaltenen Säure bewiesen⁴ (s. auch S. 715), nur die Bromide können als α - und β -Linolensäure-hexabromide unterschieden werden. (Die von Heiduschka und Lüft⁵ aus Nachtkerzensamenöl abgeschiedene sog. γ -Linolensäure, die ein bei 195/196° unter Zersetzung schmelzendes Hexabromid ergibt, hat mit der vorstehenden Frage nichts zu tun, da die Lage der Doppelbindungen in dieser Säure noch nicht bekannt ist.)

Außer den in Tabelle 145 zusammengestellten Säuren sind noch einige ungesättigte Säuren zu erwähnen, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist oder deren Existenz überhaupt als zweifelhaft gelten muß. Nicht aufgeklärt sind — außer den schon erwähnten, bei der Härtung entstehenden Isoölsäuren — hauptsächlich die stärker ungesättigten Säuren aus Fischtranen, u. a. die Hiragonsäure⁶ $C_{16}H_{26}O_2$ und Jecorinsäure⁷ $C_{18}H_{30}O_2$ aus Sardinenöl, die Therapeutinsäure (Stearidonsäure) $C_{18}H_{28}O_2$ und Arachidonsäure $C_{20}H_{32}O_2$ aus Haifischleberöl⁸, sowie eine 6fach

¹ Böeseken, Smit u. Gaster: *Proceed. Kon. Akad. Wetensch.* **32**, 377 (1929); *C.* **1929**, II, 716.

² Von den Elaeostearinsäuren ist nach E. Roßmann: *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **39**, 220 (1932), die α -Säure die Cis-Form, die β -Säure die Trans-Form.

³ Holde u. Gentner: *Ber.* **58**, 1067 (1925).

⁴ Erdmann, Bedford u. Raspe: ebenda **42**, 1343 (1909); Rollett: *Ztschr. physiol. Chem.* **62**, 410 (1909); **70**, 404 (1910); Eibner u. Schmidinger: *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **30**, 208 (1923); Kimura: ebenda **36**, 125 (1929); v. d. Veen: ebenda **38**, 117 (1931); Kaufmann: ebenda **38**, 203, 294 (1931); Grün: *Analyse*, Bd. I, S. 21.

⁵ Heiduschka u. Lüft: *Arch. Pharmaz.* **257**, 33 (1919).

⁶ Toyama u. Tsuchiya: *Bull. chem. Soc. Japan* **4**, 83 (1929); *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **36**, 398 (1929).

⁷ Fahrion: *Chem.-Ztg.* **17**, 521 (1893); *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **24**, 4 (1917); Toyama u. Tsuchiya: l. c.

⁸ B. Suzuki u. Y. Masuda: *Proceed. Imp. Acad., Tokyo* **4**, 165 (1928); E. André u. H. Canal: *Bull. Soc. chim. France* [4] **45**, 498 (1929).

ungesättigte Säure $C_{22}H_{32}O_2$ aus Maifischöl¹. Auch die Konstitution der Gadoleinsäure $C_{20}H_{32}O_2$ aus Dorschleberöl, Heringsöl und Waltran² sowie der zu 23% im Margosafett (Nimfett) enthaltenen, therapeutisch wichtigen Margosasäure³ $C_{22}H_{40}O_2$ (s. S. 940) ist noch nicht näher aufgeklärt. Strittig ist das Vorkommen der Hypogäasäure $C_{16}H_{30}O_2$, die von Gößmann und Scheven⁴ im Erdnußöl entdeckt, von späteren Bearbeitern⁵ aber nicht wieder aufgefunden wurde; unsicher erscheint auch die Existenz der von Fahrion⁶ in verschiedenen Fischölen indirekt — durch Oxydation zu einer Säure $C_{17}H_{34}O_4$ — nachgewiesenen, aber nicht unmittelbar isolierten Asellinsäure $C_{17}H_{32}O_2$, sowie mehrerer anderer weniger bekannter ungesättigter Säuren.

c) Oxyssäuren wurden bisher nur in geringer Zahl aus Fetten oder Wachsen isoliert (s. Tabelle 146). Von Bedeutung und näher erforscht ist fast nur die Ricinolsäure, deren Konstitution $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot (CH_2)_7 \cdot COOH$ durch Ozonisierung endgültig bewiesen wurde⁷, nachdem sie schon vorher durch Goldsobel⁸ mittels der von Baruch für die Ölsäure benutzten Methode (s. S. 628) abgeleitet worden war. Die Konstitution der Lanopalmin- und Lanocerinsäure ist noch unbekannt, ebenso diejenige einer Dioxystearinsäure, welche sich in kleiner Menge neben Ricinolsäure im Ricinusöl findet⁹, sowie die Natur der durch spontane Oxydation aus den ungesättigten Fettsäuren entstehenden dunkelbraunen „Oxyssäuren“ (s. S. 729). Über die durch Oxydation der ungesättigten Säuren mit $KMnO_4$ erhältlichen Dioxy-, Tetraoxyssäuren usw. s. S. 712.

Die Oxyssäuren spalten leicht (bei stärkerer Erhitzung, besonders bei Gegenwart von Mineralsäure, in geringerem Maße auch schon beim einfachen Trocknen, z. B. zur Analyse) Wasser ab, indem sie innere Ester (Lactone) oder vorzugsweise Ester zwischen mehreren Säure-Molekülen (sog. Estolide, z. B. Di-, Tri- und Polyricinolsäuren, vgl. S. 902 u. 939) bilden. Lactone und Estolide haben im Vergleich zur freien Oxyssäure zu niedrige Säurezahlen und dafür positive Esterzahlen (freie Säure: EZ. 0), jedoch sind die Estolide ziemlich schwer verseifbar.

d) Zweibasische Säuren wurden nur im Japanwachs, einem Fett (d. h. Glycerid) aus den Schalen der Beeren von *Rhus succedanea* L., und einigen verwandten Fetten in kleinen Mengen (1–6%) aufgefunden.

Die früher als Individuum angesehene Japansäure $C_{21}H_{40}O_4$ oder $C_{22}H_{42}O_4$ * erwies sich bei späteren Untersuchungen — ähnlich wie die S. 619f. angeführten

¹ J. B. Brown u. G. D. Beal: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 1289 (1923).

² Bull: Ber. **39**, 3574 (1906); s. auch Hirose u. Shimomura: Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **31**, 257 B (1923).

³ Chatterji u. Sen: Indian Journ. med. Res. **8**, 356 (1920); Chatterji: Lancet **209**, 1063 (1925); vgl. auch Schloßberger: Ztschr. angew. Chem. **37**, 6 (1924), bei welchem allerdings die Formel irrtümlich zu $C_{20}H_{40}O_2$ angegeben ist. Neuerdings wurde die Existenz der Margosasäure bestritten, sie soll eine unreine Ölsäure sein [A. C. Roy u. S. Dutt: Journ. Soc. chem. Ind. **48** T, 333 (1929); vgl. Ubbelohde: Handbuch, 2. Aufl., Bd. 2, 1. Abt., S. 643. 1932]; nach den von Schloßberger angeführten Zahlen, Mol.-Gew. (aus Säurezahl berechnet) 336 und Jodzahl 151, ist dies aber nicht möglich. Da das Nimfett (indisches Fliederöl) nur Jodzahl etwa 70 besitzt, liegt vielleicht eine Verwechslung des Ausgangsmaterials mit Margosöl (persischem Fliederöl) vor, das ein trocknendes Öl von der Jodzahl 136 ist.

⁴ Gößmann u. Scheven: Liebigs Ann. **94**, 230 (1855).

⁵ Schön: ebenda **244**, 253 (1888); Bodenstein: Ber. **27**, 3399 (1894).

⁶ Fahrion: Chem.-Ztg. **17**, 685 (1893).

⁷ Haller u. Brochet: Compt. rend. Acad. Sciences **150**, 496 (1910); Noor-duyn: Rec. trav. chim. Pays-Bas **38**, 317 (1920).

⁸ Goldsobel: Ber. **27**, 3121 (1894). ⁹ Farner: Arch. Pharmaz. **237**, 40 (1899).

* Eberhardt: Diss. Straßburg 1888; Geitel u. v. d. Want: Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 151 (1900).

Tabelle 146. Eigenschaften der Oxysäuren und

Formel	Mol.-Gew.	Name	Schmelzpunkt °	Siedepunkt		Spez. Gew.	
				°	mm Hg	g/l	bei °
$C_{16}H_{32}O_3$	272,3	Lanopalminsäure ¹	87—88	—	—	—	—
$C_{30}H_{60}O_4$	484,5	Lanocerinsäure ²	104—105	—	—	—	—
$C_{18}H_{34}O_3$	298,3	Δ 9,10-, 12-Oxy-Octadecensäure, Ricinolsäure ⁵	5	250	15	953,8	10
		dgl., Ricinelaidinsäure	53	240	10	—	—
$C_{16}H_{28}O_2$	252,3	Δ 2,3-Cyclopentenyl-(1)-undecan-(11)-säure, Hydnocarpussäure ⁶	59/60	—	—	—	—
$C_{18}H_{32}O_2$	280,3	Δ 2,3-Cyclopentenyl-(1)-tridecan-(13)-säure, Chaulmoograsäure ⁶	68	248	20	—	—

¹ Darmstaedter u. Lifschütz: Ber. **29**, 2891 (1896). ² Darmstaedter u. und Abscheidung der Lanocerinsäure s. S. 961 u. 963. ³ Grassow: Biochem. ⁵ E. André u. Ch. Vernier geben neuerdings: Ann. Off. Nat. Combust. liquides $[\alpha]_D^{25} = +7,28^\circ$; daselbst auch Angaben der Viscosität bei verschiedenen Temperaturen. Aufbau der Chaulmoograsäure aus Hydnocarpussäure s. W. M. Stanley u. R. Adams:

einbasischen hochmolekularen Säuren — als Gemisch mehrerer homologer Säuren. Schaal¹ fand darin 1,19-Nonadecan-disäure $C_{19}H_{38}O_4$, 1,20-Eikosan-disäure $C_{20}H_{38}O_4$ und 1,21-Heneikosan-disäure $C_{21}H_{40}O_4$, Schmelzpunkt 117,5⁰, welche letztere Säure als „Japansäure“ bezeichnet wurde. Nach Flaschenträger und Halle² ist jedoch diese Säure auch nicht einheitlich; durch weitere Fraktionierung isolierten sie daraus 1,23-Trikosan-disäure $C_{23}H_{44}O_4$, Schmelzpunkt 127,5⁰; daneben vermuten sie noch die Anwesenheit der 1,22-Dokosan-disäure. Im Einklang hiermit fand auch Tsujimoto im Japanwachs³ und in den Fetten aus den Schalen einiger mit *Rhus succedanea* verwandter Sumachbeeren⁴ die Säure $C_{23}H_{44}O_4$, allerdings mit dem etwas tieferen Schmelzpunkt 123,5⁰, und die Säure $C_{22}H_{42}O_4$, Schmelzpunkt 116⁰.

2. Unverseifbare Bestandteile der Fette und Wachse.

Die Gesamtmenge der (wasserunlöslichen) unverseifbaren Bestandteile der Fette ist meistens sehr gering (< 1%); nur manche Haifischleberöle enthalten bedeutende Mengen (bis 90%) unverseifbarer Öle (teils Kohlenwasserstoffe, teils Alkohole), so daß diese Leberöle kaum noch zu den Fetten gerechnet werden können. Bei den Wachsester ist die Alkoholkomponente „unverseifbar“; sie beträgt rund 50%. Wachse, welche, wie das Bienenwachs, nicht nur aus dem Wachsester, sondern daneben noch aus freien Säuren

¹ Schaal: Ber. **40**, 4784 (1907).

² F. Halle: Diss. Leipzig 1928; Flaschenträger u. Halle: Ztschr. physiol. Chem. **190**, 120 (1929).

³ Tsujimoto: Bull. chem. Soc. Japan **6**, Nr. 12, 325 (1931).

⁴ Tsujimoto: ebenda **6**, Nr. 12, 337 (1931).

cyclischen Säuren, ihrer Methyl- und Äthylester.

Refraktion n_D^{45}	Jodzahl	$[\alpha]_D$	Methylester		Äthylester		Vorkommen
			Siedepunkt °	mm Hg	Siedepunkt °	mm Hg	
—	—	—	—	—	—	—	Wollwachs, Gehirn und Nervensubstanz
—	—	—	Schmp. 79/80 ³	—	Schmp. 78 ⁴	—	Wollwachs
1,4639	85,0	+ 6,67 (22°)	225	15	258	13	Ricinusöl
—	85,0	+ 6,67 (20°) (in Alkohol)	—	—	Schmp. 16	—	—
—	100,6	+ 68,1 (in Chlorof.)	203	19	211	19	Hydnocarpusöl
—	90,6	+ 56 (in Chlorof.)	227, Schmp. 22	20	230	20	Chaulmoogra fett

Lifschütz: ebenda **29**, 1474 (1896). Nähere Angaben über chemisches Verhalten Ztschr. **148**, 61 (1924). ⁴ E. Nier: Diss. Techn. Hochsch. Dresden 1928. **6**, 1101 (1932), für Ricinolsäure folgende Daten an: $n_D^{15} = 1,4732$, $d_{20,6} = 0,9439$, peraturen. ⁶ Barrowcliff u. Power: Journ. chem. Soc. London **91**, 557 (1907); Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1515 (1929).

und Kohlenwasserstoffen bestehen, ergeben bei der Verseifung noch größere Mengen wasserunlöslicher unverseifbarer Produkte.

a) Alkohole.

Die alkoholische Hauptkomponente der Fette ist das Glycerin, an anderen Alkoholen enthalten sie meist nur die in sehr kleinen Mengen, aber ausnahmslos in allen Fetten, teils frei, teils verestert vorkommenden, zur analytischen Unterscheidung tierischer und pflanzlicher Fette (S. 730) benutzten Sterine. (Näheres über Glycerin s. S. 835.)

Die Wachsester der typischen festen Wachse bestehen etwa zur Hälfte aus höheren, meist einwertigen aliphatischen Alkoholen, die größtenteils gesättigt sind und hohe Schmelzpunkte besitzen; abweichend sind die Alkohole des Wollfettes (S. 961) und der flüssigen Wachse (S. 948) zusammengesetzt. Im Tuberkelbacillenwachs wurden auch Fettsäureester von Kohlenhydraten festgestellt¹.

α) Aliphatische Alkohole. Von gesättigten Alkoholen mit mittlerem Mol.-Gew. finden sich Cetylalkohol $C_{16}H_{33}OH$ in großer, Octadecylalkohol $C_{18}H_{37}OH$ in kleinerer Menge verestert im Walrat. Auch Tetradecylalkohol $C_{14}H_{29}OH$ (Schmp. 38°) wurde neuerdings hierin nachgewiesen². Die höheren Glieder dieser Reihe finden sich im Bienenwachs, Carnaubawachs,

¹ Vgl. E. Chargaff: Ber. **65**, 745 (1932), sowie S. 953.

² M. T. François: Bull. Matières grasses **1929**, 189.

wachs, Montanwachs, Chinesischen Insektenwachs u. ä. Die Literaturangaben über Vorkommen und Eigenschaften bestimmter einzelner Alkohole, z. B. „Carnaubylalkohol“ $C_{24}H_{49}OH$, Schmp. 68–69°*, „Cerylalkohol“ $C_{26}H_{53}OH$ oder $C_{27}H_{55}OH$, Schmp. 79°**, „Melissylalkohol“ oder „Myricylalkohol“ $C_{30}H_{61}OH$ oder $C_{31}H_{63}OH$, Schmp. 85° oder 88°†, erscheinen noch der Nachprüfung bedürftig, da die früher als Individuen beschriebenen Alkohole vermutlich zum Teil ebensowenig einheitlich waren wie die Wachssäuren (vgl. S. 622). Mit Rücksicht darauf, daß es sich — in Analogie zu den Säuren — vorwiegend (oder ausschließlich) um normale primäre Alkohole mit geraden C-Atomzahlen handeln dürfte, seien nachstehend die Schmelzpunkte und Siedepunkte der synthetisch gewonnenen normalen Alkohole angeführt.

Tabelle 147. Schmelzpunkte und Siedepunkte höherer normaler gesättigter primärer Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ ††.

Formel	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C (bei mm)	Formel	Schmelzpunkt °C	Siedepunkt °C (bei mm)
$C_{16}H_{33}OH$	49,5	189,5 (15)	$C_{23}H_{47}OH$	73,5/74,5	191/193 (0,7)
$C_{17}H_{35}OH$	54	—	$C_{24}H_{49}OH$	76,5/77,5	210/210,5 (0,40)
$C_{18}H_{37}OH$	58,5/59,5	153/154 (0,27)	$C_{25}H_{51}OH$	78,5/79,5	214/216 (0,36)
$C_{19}H_{39}OH$	62/63	166/167 (0,32)	$C_{26}H_{53}OH$	78,3/79,6	—
$C_{20}H_{41}OH$	65,5/66,5	178 (0,40)	$C_{27}H_{55}OH$	81,1/81,4	—
$C_{21}H_{43}OH$	68/69	—	$C_{28}H_{57}OH$	82,9/83,1	—
$C_{22}H_{45}OH$	70,5/71,5	180 (0,22)			

Ungesättigte einwertige aliphatische Alkohole finden sich im Spermetiöl und einigen Haifischleberölen; z. B. bestehen die Alkohole des Rabukazamé-Leberöles¹, das 37,1–51,7% Unverseifbares enthält, hauptsächlich aus Oleinalkohol $C_{18}H_{35}OH$ (flüssig, Kp_{13} 207°).

Der zweiwertige gesättigte Coccerylalkohol, $C_{30}H_{60}(OH)_2$, vom Schmelzpunkt 101/104° wurde von C. Liebermann² aus Cochenillewachs isoliert, ein anderer zweiwertiger Alkohol, $C_{25}H_{50}(OH)_2$, von Stürcke³ aus Carnaubawachs.

* Nach Darmstädter u. Lifschütz: Ber. **29**, 2898 (1896); **31**, 99 (1898), im Wolf fett.

** Nach Darmstädter u. Lifschütz: l. c., im Wolf fett; nach Brodie: Liebigs Ann. **67**, 201 (1848), sowie Gascard: Ann. Chim. [9] **15**, 348, 365 (1921), im Chines. Insektenwachs.

† Nach Brodie: Liebigs Ann. **71**, 147 (1849), im Bienenwachs; nach Maskelyne: Ztschr. Chem. **1869**, 300; Stürcke: Liebigs Ann. **223**, 293 (1884); Gascard: Jahrb. Chem. **1893**, 556; Gottfried u. Ulzer: Chem. Umschau Fette, Öle. Wachse, Harze **33**, 141 (1926), im Carnaubawachs.

†† Angaben für $C_{16}H_{33}OH$ nach Krafft: Ber. **17**, 1628 (1884); für $C_{17}H_{35}OH$ nach Levene, West u. v. d. Scheer: Journ. biol. Chemistry **20**, 531 (1915); für $C_{18}H_{37}OH$ bis $C_{25}H_{51}OH$ nach Levene u. Taylor: ebenda **59**, 905 (1924); für $C_{26}H_{53}OH$ und $C_{27}H_{55}OH$ nach Bleyberg u. Ulrich: Ber. **64**, 2504 (1931); für $C_{27}H_{55}OH$ nach H. Sidersky: Diplomarb. Techn. Hochsch. Berlin 1933.

¹ Y. Toyama: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 237 (1922); **31**, 13 (1924).

² C. Liebermann: Ber. **18**, 1981 (1885).

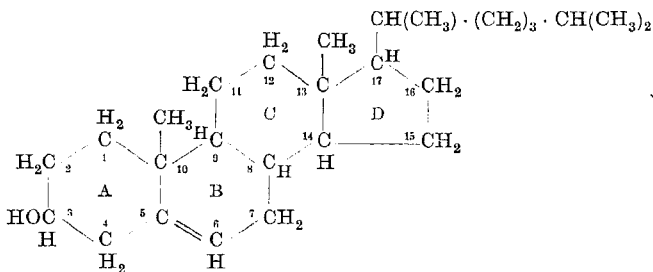
³ Stürcke: Liebigs Ann. **223**, 299 (1884).

Die hauptsächlich von Tsujimoto und Toyama¹ aus zahlreichen Haifisch- und Rochenleberölen abgeschiedenen, als Chymylalkohol $C_{19}H_{40}O_3$ (Schmelzpunkt 60,5/61,5°), Batylalkohol, $C_{21}H_{44}O_3$ (Schmelzpunkt 70,4/71,0°) und Selachylalkohol, $C_{21}H_{42}O_3$ (flüssig, K_p 236/239°; durch Hydrierung in Batylalkohol überführbar) bezeichneten Verbindungen sind nach neueren Feststellungen² β -Monoglycerinäther des Cetylalkohols, Octadecylalkohols und Oleinalkohols.

β) Sterine. Die wichtigsten der zahlreichen, bisher aus Fetten oder Wachsen isolierten Sterine, die nach ihrem Vorkommen in tierischem oder pflanzlichem Material als Zoosterine bzw. Phytosterine unterschieden werden, sind folgende:

Zoosterine.

Cholesterin, in kleinen Mengen in allen tierischen Fetten und im Gehirn, in größeren Mengen in den Gallensteinen (dem Ausgangsmaterial für die praktische Darstellung) vorkommend, ist ein ungesättigter, sekundärer, tetracyclischer Alkohol von der Formel $C_{27}H_{46}O$; seine genauere Konstitution wurde hauptsächlich von Windaus³ sowie von Wieland erforscht. Die mehrere Jahre hindurch als wahrscheinlich richtig angesehene Formel, die ein kondensiertes System von 2 Sechsringen und 2 Fünfringen enthielt, mußte auf Grund neuerer Einwände aufgegeben werden⁴; gegenwärtig gilt als beste, aber auch noch nicht in allen Einzelheiten sichergestellte Formel die folgende⁵, welche den bis jetzt festgestellten Reaktionen des Cholesterins und seinen Beziehungen zu den Gallensäuren Rechnung trägt:



Cholesterin krystallisiert aus $CHCl_3$ wasserfrei in Nadeln vom Schmelzpunkt 148,5°, aus wasserhaltigem Alkohol oder Äther mit 1 Mol H_2O in Blättchen oder monoklinen Tafeln von rhombischem Umriß, die das Krystallwasser bei 100° abgeben. Optisches Drehungsvermögen in $CHCl_3$ -Lösung $[\alpha]_D^{25} = 34,3$ bis $35,8^\circ$. Die für Cholesterin charakteristische Liebermannsche und Hager-Salkowskische Reaktion s. S. 962; es bildet mit Brom ein in Äther schwer lösliches Dibromid, mit Digitonin eine in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Doppel-

¹ Tsujimoto u. Toyama: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 27, 35, 43 (1922); A. C. Chapman: Analyst **52**, 622 (1927); Toyama: Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **30**, 19 B (1927); Toyama u. Tsuchiya: ebenda **30**, 58 B (1927); Tsujimoto: ebenda **31**, 279 B (1928).

² I. M. Heilbron u. W. M. Owens: Journ. chem. Soc. London **1928**, 942; J. C. Drummond u. L. Ch. Baker: Biochemical Journ. **23**, 274 (1929); G. G. Davies, I. M. Heilbron u. W. M. Owens: Journ. chem. Soc. London **1930**, 2542; B. C. J. Knight: Biochemical Journ. **24**, 257 (1930), nimmt dagegen auf Grund von Oberflächenfilmuntersuchungen an, daß α -Monoglycerinäther vorliegen.

³ Windaus: Zusammenfassender Bericht über die älteren Arbeiten: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1919**, 237.

⁴ O. Rosenheim u. A. King: Journ. Soc. chem. Ind. **51**, 464 (1932).

⁵ A. Windaus: Ztschr. physiol. Chem. **213**, 147 (1932); Nachr. Ges. Wiss. Göttingen **1933**, 92; R. Tschesche: Ber. **65**, 1842 (1932). Fraglich ist bei obiger Formel insbesondere noch, ob Ring D ein Fünfring oder ein Sechsring ist; vgl. H. Wieland u. E. Dane: Ztschr. physiol. Chem. **210**, 268 (1932); L. Ruzicka u. G. Thomann: Helv. chim. Acta **16**, 216 (1933).

Verbindung $C_{27}H_{46}O + C_{55}H_{94}O_{28} = C_{82}H_{140}O_{29}$ (s. S. 731). Mit Hilfe dieser Probe läßt sich noch 0,1 mg Sterin in 1 ccm 90%igem Alkohol nachweisen.

Über die von Marcussön vermuteten Beziehungen des Cholesterins zur optischen Aktivität des Erdöles vgl. S. 150.

Isocholesterin, im Wollfett vorkommend (s. S. 962), Schmelzpunkt 136 bis 138°, $[\alpha]_D = +59,1^\circ$, ist nach Windaus¹ wahrscheinlich Dihydrocholesterin, $C_{27}H_{48}O$. Trennung vom Cholesterin nach Schulze mit Hilfe der Benzoe, nach Marcussön und Meyerheim mittels der Digitoninprobe, da Isocholesterin mit Digitonin nicht fällbar ist.

Coprosterin, $C_{27}H_{48}O$, in den Faeces der Fleischfresser vorkommend, Schmelzpunkt 95—104°, ein isomeres Dihydrocholesterin², durch Digitonin nicht fällbar.

Oxycholesterin³, $C_{27}H_{46}O_2$, als fast ständiger Begleiter des Cholesterins, besonders im Blutfett sowie im Wollfett vorkommend, Schmelzpunkt unscharf, bei 100° Erweichen, bei 100—105° Durchsichtigwerden, bei 107—113° Verflüssigung. Reaktionen s. S. 963. Mit Digitonin schwerer fällbar, bildet mit Benzoesäure ein Dibenzooat. Die Einheitlichkeit des Oxycholesterins wurde von Marcussön⁴ bezweifelt, jedoch war eine Zerlegung durch fraktionierte Benzoylierung nicht möglich⁵.

Phytosterine.

Die an Stelle des Cholesterins in allen Pflanzenfetten vorkommenden Phytosterine sind zum Teil dem Cholesterin isomer, aber nicht einheitlich. Die mit Digitonin abscheidbaren, kurz als „Phytosterin“ bezeichneten Gemische schmelzen zwischen 132 und 144° und krystallisieren in Nadeln mit rhombischer Zuspitzung, s. S. 731. Die Acetate schmelzen zwischen 125 und 137°.

Sitosterin, $C_{27}H_{46}O$ bzw. nach neueren Forschungen⁶ $C_{29}H_{50}O$, im Fett von Weizen, Mais, Roggen vorkommend. Schmelzpunkt 137,5°, $[\alpha]_D^{25} = -23,14^\circ$; Schmelzpunkt des Acetats 127°.

Brassicasterin, im Rüböl, $C_{28}H_{46}O$, hat Schmelzpunkt 148°, Acetatschmelzpunkt 157/158° und $[\alpha]_D^{25} = -64^\circ 25'$ (in $CHCl_3$) bzw. $-63^\circ 21'$ (in Äther), d. h. rund doppelt so starke Linksdrehung wie Cholesterin.

Stigmasterin, aus dem Fett der Kalabarrbohnen, $C_{28}H_{46}O^*$, Schmelzpunkt 170°, $[\alpha]_D^{25} = -45,01^\circ$ (in $CHCl_3$) bzw. $-44,67^\circ$ (in Äther), krystallisiert in den Formen des Phytosterins, gibt die gleiche Farbreaktion wie Cholesterin. Es besitzt 2 Doppelbindungen, bildet deshalb ein Tetrabromid, das schwer löslich ist und zur Trennung vom Sitosterin dient.

Ergosterin, u. a. im Mutterkorn und in *Lobaria pulmonacea* vorkommend; die wichtigste Quelle ist das Hefefett, dessen unverseifbare Anteile, etwa ein Drittel des Fettes, zur Hälfte aus Ergosterin bestehen⁷. Es hat die Zusammensetzung⁸ $C_{28}H_{44}O$, enthält also 3 Doppelbindungen und gibt bei vollständiger Hydrierung das gesättigte Ergosterin $C_{28}H_{50}O^{**}$. Das Ergosterin hat durch die Arbeiten von Windaus, denen zufolge es sich durch Bestrahlung mit ultravioletttem Licht in das antirachitische Vitamin D überführen läßt, außerordentliche theoretische und praktische Bedeutung erlangt (S. 677); die in diesem Zusammenhange durchgeführten, sehr eingehenden chemischen Untersuchungen über die Einwirkung von UV-Licht, HCl, Na-Äthylat usw. zeigten, daß auf diese Weise, teils unter

¹ Windaus: Ber. 47, 2487 (1914). ² Windaus: ebenda 49, 1724 (1916).

³ Lifschütz: ebenda 41, 253 (1908); 47, 1453 (1914).

⁴ Marcussön: Chem.-Ztg. 41, 577 (1917).

⁵ Lifschütz: ebenda 42, 6 (1918).

⁶ H. Sandquist u. E. Bengtsson: Ber. 64, 2167 (1931); A. Windaus, F. v. Werder u. B. Gschaidler: ebenda 65, 1006 (1932).

* Windaus u. Mitarbeiter: l. c.

⁷ Daulney u. MacLean: Biochemical Journ. 21, 373 (1928).

⁸ Windaus u. A. Lüttringhaus: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1932, 4.

** Eine der oben wiedergegebenen Cholesterin-Formel analoge Strukturformel des Ergosterins gibt C. K. Chuang: Liebigs Ann. 500, 270 (1933), an.

Verschiebung der Doppelbindungen, teils unter cis-trans-Umlagerung, verschiedene Isomere (Ergosterin A bis F, B₁, B₂, B₃ usw.) erhalten werden, die zum Teil nicht mehr durch Digitonin fällbar sind¹.

Charakteristisch und zur Trennung der Isomeren geeignet ist ihr Verhalten gegenüber Maleinsäure-anhydrid, welches mit denjenigen Isomeren, welche konjugierte Doppelbindungen enthalten, z. B. dem Ergosterin selbst, Kondensationsprodukte, z. B. Ergosterin-Maleinsäure

$C_{31}H_{46}O_5$ (bzw. $C_{32}H_{48}O_5$) bildet².

Aus den bei der Reinigung des Ergosterins erhaltenen Mutterlaugen isolierten H. Wieland und Mitarbeiter³ nicht weniger als 9 verschiedene Sterine $C_{27}H_{46}O$, $C_{27}H_{44}O$ oder $C_{27}H_{42}O$, deren Aufzählung im einzelnen hier zu weit führen würde⁴.

Das normale Ergosterin kristallisiert aus Alkohol in Blättchen mit 1 H₂O; es schmilzt bei 160/161° und zeigt in Chloroformlösung $[\alpha]_D^{20}$ — 133,1°, sowie ein charakteristisches Absorptionsspektrum bei

280 mμ. Von Cholesterin läßt es sich durch die Tranreaktion von Tostelli und Jaffe (S. 739) sowie durch folgende Farbenreaktion mit H₂SO₄ unterscheiden⁵:

Schüttelt man eine sehr verdünnte Chloroformlösung des reinen Cholesterins mit 92%iger H₂SO₄, so färbt sich die Chloroformlösung allmählich blutrot, während die Schwefelsäure farblos bleibt und höchstens ganz schwache grünliche Fluoreszenz zeigt. Bei einer Ergosterinlösung bleibt dagegen das Chloroform farblos und die Schwefelsäure wird blutrot.

Zur Reinigung des Ergosterins eignet sich die Umkrystallisation des Benzoats (Schmelzpunkt 168/70°) aus Essigester bei 37°*.

Über die Abscheidung der Sterine aus den Fetten s. S. 730.

Unter Zugrundelegung der S. 636 angegebenen Formel für das Sterindigitonid berechnet sich die Menge des Sterins aus dem Gewicht des Digitonidniederschlages durch Multiplikation mit 0,2431. Auf diese Weise wurden die Steringehalte verschiedener Fette ermittelt, und zwar durch Fällung des ursprünglichen Fettes mit

Tabelle 148. Gehalt pflanzlicher und tierischer Fette an Sterin⁶.

Material		Gesamtsterin %	Freies Sterin %	Gebundenes Sterin %
Pflanzliche Fette	Cocosfett (Palmin)	0,08	0,07	0,01
	Leinöl	0,42	0,20	0,22
	Olivenöl	0,13	0,09	0,04
	Rüböl	0,35	0,05	0,30
	Mohnöl	0,25	0,23	0,02
	Sesamöl	0,55	0,33	0,22
	Erdnußöl	0,25	0,19	0,06
	Baumwollsaatöl .	0,31	0,20	0,11
Tierische Fette	Schweineschmalz .	0,08—0,12	0,07—0,12	—
	Butter	0,07	0,07	—
	Rindstalg	0,08	0,07	0,01
	Hammeltalg	0,03	0,03	—
	Gänsefett	0,04	0,04	—
	Oleomargarin	0,11	0,10	0,01
	Lebertran	0,52	0,27	0,25
	Menschenfett	0,18	0,16	0,02

¹ Windaus, Dithmar, Murke u. Suckfüll: Liebigs Ann. 488, 91 (1931); s. auch Castille u. Ruppel: Bull. Acad. Roy. Med. Belg. 1929, 799; Castille: ebenda 1930, 319; de Boe: ebenda 1930, 336; W. Stoll: Ztschr. physiol. Chem. 202, 232 (1931).

² Windaus u. Lüttringhaus: Ber. 64, 850 (1931).

³ H. Wieland u. M. Asano: Liebigs Ann. 473, 300 (1929); Wieland u. G. A. C. Gough: ebenda 482, 36 (1930); Wieland u. W. M. Stanley: ebenda 489, 31 (1931).

⁴ Nach den in Fußnote 6 und 8, S. 636, erwähnten neueren Arbeiten dürften alle diese Sterine 28 (nicht 27) C-Atome enthalten.

⁵ Windaus u. A. Heß: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen 1926, 182.

* R. K. Callow: Biochemical Journ. 25, 79 (1931).

⁶ Klostermann u. Opitz: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 27, 713 (1914); 28, 138 (1914); zitiert nach Marcusson: Chem.-Ztg. 41, 578 (1917).

Digitonin die Menge der freien, durch Fällung des nach Verseifung des Fettes abgeschiedenen Gemisches aus freien Fettsäuren und unverseifbaren Stoffen die Gesamtmenge der freien und der ursprünglich veresterten Sterine. Tabelle 148 (S. 637) zeigt eine Reihe so ermittelter Werte.

Danach kommen Sterinester in erheblicher Menge nur in pflanzlichen Fetten und im Lebertran vor, tierische Fette enthalten in der Regel nur freies Sterin.

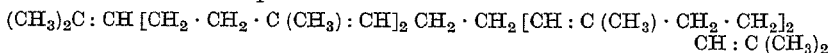
Bei der Heiß-Polymerisation von Glyceriden (S. 926) werden auch die Sterine weitgehend verändert¹. Aus geblasenem Knochenöl wird als Unverseifbares ein dickes Öl erhalten, aus dem Cholesterin nicht mehr abseidbar ist; auch aus eingedicktem Leinöl (Lithographenfirnis) sind Sterinkristalle nicht zu erhalten, in dem Unverseifbaren gibt Digitonin nur eine ganz schwache Fällung. Bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cholesterin in Chloroformlösung erhält man ein in Äther und Benzol leicht lösliches, in Eisessig und Alkohol schwer lösliches Harz. Über die Veränderungen der Sterine bei der Fetthärtung s. S. 827.

b) Kohlenwasserstoffe.

Paraffinartige Kohlenwasserstoffe mit 20 und mehr C-Atomen finden sich im Bienenwachs und einigen anderen Wachsen. Näheres über diese Kohlenwasserstoffe, deren Identität im einzelnen jedenfalls noch nachzuprüfen wäre, s. S. 950f. Ein flüssiges Isooctadecan $C_{18}H_{38}$, „Pristan“, wurde wiederholt in Haifischleberölen aufgefunden². In gehärteten Fischölen fand S. Ueno³ flüchtige gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 13–20 C-Atomen, die nach Ansicht des Verf. bei der Hydrierung bei etwa 180° entstehen.

Illipebutter enthält in etwa 6,4% Gesamtunverseifbarem neben Sterinen einen ungesättigten Kohlenwasserstoff Illipen, Schmelzpunkt 64°, nach Kobayashi⁴ sowie Hopkins und Young⁵ $C_{32}H_{64}$; Tsujimoto⁶ fand jedoch das Mol.-Gew. in Campher zu etwa 900 und schloß hieraus auf die Formeln $C_{64}H_{106}$ oder $C_{65}H_{108}$. Vielleicht identisch mit Illipen ist das von Bauer und Umbach⁷ aus dem Sheafett abgeschiedene Kariten, nach seinen Reaktionen ein Kautschuk-Kohlenwasserstoff, der allerdings in Campher ein noch höheres Mol.-Gew. (1355–1416), entsprechend etwa

Am interessantesten ist der in vielen Haifischleberölen, zum Teil in sehr großen Mengen vorkommende hochungesättigte Kohlenwasserstoff Squalen $C_{30}H_{50}$ (farbloses Öl von $d_{15} 0,859$), und zwar wegen seiner Beziehungen zum Cholesterin sowie zum Carotin bzw. Vitamin A. Die durch Synthese gestützte Strukturformel⁸ des Squalens



¹ Marcussen: Ztschr. angew. Chem. **33**, 235 (1920).

² Tsujimoto: Engineering **8**, 889 (1916); Toyama: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **30**, 181 (1923).

³ S. Ueno: Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **33**, 264 B (1930).

⁴ Kobayashi: ebenda [Suppl.] **25**, 1188 (1922).

⁵ S. J. Hopkins u. F. G. Young: Journ. Soc. chem. Ind. **50**, 389 T (1931).

⁶ M. Tsujimoto: Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**, 365 B (1929).

⁷ K. H. Bauer u. G. Umbach: Ber. **65**, 859 (1932).

⁸ P. Karrer u. A. Helfenstein: Helv. chim. Acta **14**, 78 (1931). Eine aus der Untersuchung der Abbauprodukte des Squalens von I. M. Heilbron u. A. Thompson: Journ. chem. Soc. London **1929**, 883, abgeleitete, der obigen Formel zum Teil ähnliche, aber unsymmetrische Strukturformel des Squalens wird von Karrer abgelehnt.

zeigt im Aufbau eine unverkennbare Ähnlichkeit mit der S. 675 mitgeteilten (gleichfalls von Karrer herrührenden) Formel des β -Carotins. Durch Anlagerung von HCl wird das Squalen in ein rohes Hexachlorid (Schmelzpunkt 107/112°) übergeführt, das sich durch heißes Aceton in etwa 20% unlösliches Hexachlorid vom Schmelzpunkt 144/145° (aus Essigester krystallisiert) und etwa 80% lösliches, aus Aceton mit Schmelzpunkt 108/110° krystallisierendes Hexachlorid zerlegen läßt.

Einen biologischen Zusammenhang zwischen Squalen und Cholesterin vermuten E. André und H. Canal¹, da sie bei der vergleichenden Untersuchung der Leberöle eines jungen und eines ausgewachsenen Haifisches (*Cetorhinus maximus*) in ersterem 18% Squalen und viel Cholesterin, in letzterem dagegen 48% Squalen und nur 2% Cholesterin fanden. Außerdem stieg der Gehalt der Öle an unverseifbaren Stoffen mit zunehmendem Alter der Tiere; z. B. betrug er beim Eieröl von *Centrophorus granulosus* 55%, beim Leberöl des Foetus 66%, beim Leberöl des jungen Tieres 84%, beim Leberöl voll ausgewachsener Tiere 90–93%². Die Verfasser schließen hieraus, daß mit dem Wachstum des Tieres die Glyceride der hoch-ungesättigten Fettsäuren (Clupanodonsäure) in Cholesterin (auch stärker ungesättigte Sterine) und weiterhin in Squalen übergehen; diese Feststellung könnte eine gewisse Bedeutung für die Theorie der Erdölentstehung aus Seetierölen besitzen, insbesondere im Zusammenhang mit Marcussons Annahmen über die Rolle des Cholesterins (s. S. 150).

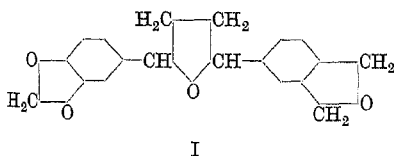
Ein unter dem Namen Spinacen³ beschriebener, gleichfalls aus Haifischleberölen abgeschiedener stark ungesättigter Kohlenwasserstoff ($C_{29}H_{48}$?) ist vielleicht mit Squalen isomer oder sogar identisch.

Der hohe Gehalt an unverseifbaren Stoffen bedingt die auffallenden Kennzahlen (niedrige Verseifungszahl und niedriges spez. Gew.) mancher Haifischleberöle (Tab. 177, S. 808).

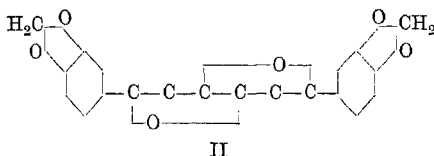
c) Andere unverseifbare Stoffe.

Eingehend untersucht wurden die unverseifbaren Bestandteile des Sesamöles, die u. a. Sesamol, Sesamin und Sesaminol enthalten. Sesamol, Oxyhydrochinon-methylenäther $C_7H_6O_3$, Schmelzpunkt 65,5°, ist der Träger der Baudouinschen Reaktion (s. S. 735). Sesamin, Schmelzpunkt 122,5°, hat nach Bertram und Mitarbeitern⁴ die Formel $C_{18}H_{16}O_5$ und $[\alpha]_D^{25} + 72,77^\circ$ (in $CHCl_3$), nach J. Böeseken und W. D. Cohen⁵ dagegen die Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_6$ und $[\alpha]_D + 68,6^\circ$ (in $CHCl_3$)*. Die Strukturformeln sind:

Sesamin nach Bertram



Sesamin nach Böeseken



¹ E. André u. H. Canal: Bull. Soc. chim. France **45**, 498 (1929).

² André u. Canal: ebenda **45**, 511 (1929).

³ Chapman: Analyst **42**, 161 (1917); Journ. chem. Soc. London **111**, 56 (1917); **113**, 458 (1918); **123**, 769 (1923); Mastbaum: Chem.-Ztg. **39**, 889 (1915).

⁴ Bertram, van der Steur u. Waterman: Biochem. Ztschr. **197**, 1 (1928).

⁵ J. Böeseken u. W. D. Cohen: ebenda **201**, 454 (1928).

* Ohne Temperaturangabe!

Formel II scheint dem chemischen Verhalten des Sesamins besser zu entsprechen. Sesamin (0,1 g in 100 ccm Petroläther) gibt die Soltsiensche Reaktion (S. 737) sowie eine Reihe weiterer Farbenreaktionen, z. B. Violettfärbung mit Pyrogallol-Salzsäure nach Tocher oder mit Formalin-Schwefelsäure nach Bellier, Grünfärbung mit Vanadin-Schwefelsäure nach Bellier oder Schwefelsäure-Wasserstoffperoxyd nach Kreis, sowie Rot-, dann Grünfärbung mit Essigsäure-anhydrid-Schwefelsäure nach Bömer und Winter¹. Sesamolin, $C_{20}H_{18}O_7$, Schmelzpunkt $93,6^\circ$, $[\alpha]_D + 218,4^\circ$, gibt bei der Hydrolyse mit Salzsäure Sesamol und „Samin“ $C_{13}H_{14}O_5$ *.

Die hohe Rechtsdrehung des Sesamins und Sesamolins bewirkt die merkwürdige, wenn auch nur niedrige optische Aktivität des Sesamöles (S. 750). Die gesamten unverseifbaren Stoffe zeigen $[\alpha]_D + 52^\circ$; nach Entfernung des linksdrehenden Phytosterins steigt $[\alpha]_D$ auf $+ 102^\circ$ **.

Ebenfalls stark rechtsdrehend ist das Unverseifbare des Mowrah- und Sheafettes², beim Mowrahfett 1,8–2,2 % mit $[\alpha]_D + 27^\circ$; davon 0,26 bis 0,44 % alkoholunlöslich, optisch inaktiv; nach deren Abtrennung: $[\alpha]_D + 34^\circ$, Jodzahl 68,3. Beim Sheafett: 6,3–6,9 % Gesamtunverseifbares, 0,9–2,5 % des alkoholunlöslichen inaktiven Körpers. Vom Alkoholunlöslichen und Sterinen befreites Unverseifbares: $[\alpha]_D = + 38,5$ – $39,5^\circ$, Jodzahl 66,6. Die hohe Rechtsdrehung des Unverseifbaren soll zum Nachweis dieser Fette dienen; bei gleichzeitiger Gegenwart von Sesamöl ist der alkohol-ätherunlösliche Anteil des Unverseifbaren ersterer Fette, der beim Eingießen der alkoholischen Lösung des Gesamtunverseifbaren in Äther ausfällt, charakteristisch.

d) Farb- und Riechstoffe.

Die in den tierischen und pflanzlichen Zellen neben den Fetten vorkommenden fettlöslichen gelben und roten Farbstoffe werden mit dem Sammelnamen Lipochrome bezeichnet. Sie sind meistens noch nicht in reinem Zustand isoliert und daher auch chemisch noch nicht näher erforscht. Eine Ausnahme bildet der — auch in verschiedenen anderen Fetten sowie besonders in den Mohrrüben vorkommende — rote Farbstoff des Palmfettes, der als Carotin $C_{40}H_{56}$ (s. S. 674) erkannt wurde. Zur Gruppe der Carotinoide gehören ferner³ das in verschiedenen Fetten vorkommende gelbe Xanthophyll $C_{40}H_{56}O_2$, das mit diesem isomere Lutein (Farbstoff des Hühnereidotter, der sich auch im Eieröl findet) und das gleichfalls isomere, im Maisöl vorkommende Zeaxanthin, Stoffe, deren Konstitution noch nicht aufgeklärt ist.

Der charakteristische Geruch gewisser Fette steht wohl nur selten in Beziehung zur eigentlichen Fettsubstanz (den Glyceriden); vielleicht ist dies beim chinesischen Holzöl der Fall, da die Elaeostearinsäure den gleichen Geruch zeigt; bei der Unbeständigkeit dieser Säure dürfte aber auch hier der Geruch von Abbauprodukten der Säure herühren. Die wirklichen

¹ Angaben über die Farbenreaktionen nach H. Kreis: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene **19**, 385 (1928).

* W. Adriani: Ztschr. Unters. Lebensmittel **56**, 187 (1928).

** Marcusson u. Meyerheim: Ztschr. angew. Chem. **27**, 201 (1914).

² Berg u. Angerhausen: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **27**, 723 (1914); **28**, 73 (1914).

³ P. Karrer: Ztschr. angew. Chem. **42**, 918 (1929).

Geruchsträger der Fette sind größtenteils unbekannt; bezüglich des eigenartigen veichenähnlichen Geruches des rohen Palmfettes wird vermutet, daß er von einem Oxydationsprodukt des oben erwähnten Carotins herrührt, da er bei der chemischen Bleichung verschwindet¹.

Von besonderem praktischem Interesse sind die Aromastoffe der frischen Butter; eine wichtige Rolle scheint hierbei das Diacetyl $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ zu spielen², das in gut aromatischen Butterproben zu 0,0002—0,0004 % aufgefunden wurde³. Demgemäß wurde auch die Verwendung künstlicher Zusätze von Diacetyl zur Verbesserung des Aromas von Butter und Margarine verschiedentlich patentiert⁴.

Die Bestimmung des Diacetyls⁵ erfolgt durch vorsichtiges Abtreiben aus dem Fett mit Wasserdampf, Überführung in sein Oxim (das bekannte Nickelreagens von Tschugaeff) mittels Hydroxylamincarbonats und Fällung als rote Nickelverbindung mit NiSO_4 und NH_3 .

Über die Geruchsstoffe ranziger Fette s. S. 654.

3. Glyceride.

a) Allgemeiner Aufbau.

(Unter Mitwirkung von F. Wittka.)

Als dreiwertiger Alkohol bildet das Glycerin 3 Reihen von Estern, Mono-, Di- und Triglyceride, von denen jedoch, wie schon S. 615 erwähnt, in den natürlichen Fetten fast nur die Triglyceride vorkommen. Aus der Struktur des Glycerins (1 sekundäre, 2 primäre OH-Gruppen) ergeben sich folgende Möglichkeiten für die Bildung stellungsisomerer Ester: 2 Monoglyceride, 2 einsäurige bzw. 3 zweisäurige Diglyceride, 1 einsäuriges, 2 zweisäurige und 3 dreisäurige Triglyceride. Weitere Isomeriemöglichkeiten bestehen in Isomeren der am Aufbau eines Glyceridmoleküls beteiligten Fettsäuren (z. B. Ölsäure und Petroselinäure oder Linolen- und Elaeostearinsäure) sowie in der Bildung optisch aktiver Isomerer, welche infolge der Asymmetrie des β -C-Atoms des Glycerins bei α -Monoglyceriden, α, β - und gemischtsäurigen α, α' -Diglyceriden sowie bei gemischtsäurigen Triglyceriden möglich, wenn auch noch nicht beobachtet ist.

Außer diesen, aus den Strukturformeln leicht ersichtlichen Isomeren sind aber noch weitere, theoretisch scheinbar nicht erklärare isomere Formen vieler Glyceride bekannt, die sich voneinander durch verschiedene Schmelzpunkte unterscheiden. So schmilzt reines, aus Lösungsmitteln (z. B. Aceton) krystallisiertes Tristearin⁶ bei 71/72°, aus der Schmelze erstarrt (unter 55°),

¹ Halden-Grün: Analyse, Bd. 2, S. 195.

² H. Schmalfuß u. H. Barthmeyer: Ztschr. physiol. Chem. **176**, 282 (1928); Biochem. Ztschr. **216**, 330 (1929).

³ C. B. van Niel, A. J. Kluyver u. H. G. Derx: ebenda **210**, 234 (1929). Die entgegengesetzten Befunde von G. Testoni und W. Ciusa: Annali Chim. appl. **22**, 44 (1932), sind nach Schmalfuß: Margarine-Ind. **1932**, Nr. 23, deshalb irrig, weil Testoni und Ciusa mit Wasser ausgewaschene Butter untersuchten, aus welcher das wasserlösliche Diacetyl somit künstlich entfernt war.

⁴ N. V. Fransch-Hollandsche Oliefabriken Calve-Delft: Holl. Pat. 21292 vom 19. 11. 1927; 21747 vom 3. 12. 1927; Franz. Pat. 664030 vom 15. 11. 1928; N. V. Internat. Octrooi Maatschappij „Octropa“, Delft: Amer. Pat. 1816800 vom 15. 11. 1928. In Deutschland wurde im Mai 1933 der Zusatz von Butteraroma zu Margarine untersucht.

⁵ Testoni u. Ciusa: Annali Chim. appl. **21**, 147 (1931).

⁶ Heintz: Liebigs Ann. **92**, 295 (1854).

schmilzt es dagegen schon bei 55/56°, wird beim langsamen Weitererhitzen bei etwa 60° wieder fest und schmilzt hierauf wieder bei 71/72°. Analoge Beobachtungen wurden bei fast allen in festem Zustand bekannten einsäurigen Triglyceriden sowie bei vielen anderen Glyceriden gemacht.

Dieser „doppelte Schmelzpunkt“ wurde von Guth¹ auf Unterkühlung des geschmolzenen Glycerids, von anderen Autoren auf Polymerie², „Moto-Isomerie“³, oder einfach auf Dimorphie bzw. Polymorphie zurückgeführt. Auch auf die Möglichkeit eines Zusammenhanges zwischen den doppelten Schmelzpunkten und den S. 617 erwähnten „echten“ und „Pseudo“-Formen der Säuren wurde hingewiesen⁴. Eine innere Umesterung, wie sie von E. Fischer⁵ bei gemischtsäurigen Glyceriden angenommen wurde, kommt bei den einsäurigen Triglyceriden zur Erklärung des doppelten Schmelzpunktes nicht in Betracht.

Loskit⁶ stellte bei Trilaurin, Tristearin und einigen anderen Triglyceriden nicht nur 2, sondern 3 verschiedene hoch schmelzende Isomere fest; Weygand⁷ endlich kam auf Grund seiner Untersuchungen über die Polymorphie der Chalkone⁸ zu dem Schluß, daß es 7 polymorphe Formen (1 stabile und 6 metastabile) der einsäurigen Triglyceride geben müßte, und konnte auch tatsächlich diese 7 Formen bei Trilaurin, Trimyristin, Tripalmitin und Tristearin nachweisen, während die „ungeraden“ Säuren mit 13, 15 und 17 C-Atomen nur 4 metastabile Formen und keine stabile Form lieferten. Die 7 Formen zeigen 7 verschiedene, innerhalb 20° liegende Schmelzpunkte, wodurch die Bedeutung des Schmelzpunktes als Reinheitskriterium bei Glyceriden stark eingeschränkt wird.

Der Übergang der metastabilen in die stabilen Formen erfolgt auch bei niedriger Temperatur (im festen Zustand), aber nur ziemlich langsam. Hierauf ist bei der Schmelzpunktbestimmung Rücksicht zu nehmen (s. S. 745).

Die Synthese gemischtsäuriger Di- und Triglyceride mit bekannter Stellung der Acylgruppen ist noch nicht gelungen; gegenüber älteren, zu diesem Zweck ausgearbeiteten Verfahren (s. S. 721) wurde später festgestellt, daß hierbei oft Acylwanderungen eintreten, so daß die Struktur der synthetischen Produkte durchweg unsicher ist. Sogar β -Monoglyceride und einsäurige α,β -Diglyceride konnten noch nicht einwandfrei synthetisiert werden. Infolgedessen kann auch bei den aus natürlichen Fetten abgeschiedenen einheitlichen Triglyceriden (s. u.) nur die Art und das Mengenverhältnis der darin enthaltenen Fettsäuren, nicht aber — im Gegensatz zu den von manchen älteren Autoren selbst gemachten Angaben — die Stellung der Fettsäuren im Molekül angegeben werden.

b) Abscheidung bzw. Erforschung der Konstitution natürlicher Triglyceride.

(Unter Mitwirkung von F. Wittka.)

Zur Abscheidung der unveränderten Glyceride aus den Fetten dient in erster Linie die fraktionierte Krystallisation des Fettes aus geeigneten Lösungsmitteln wie Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton usw.; in besonderen Fällen, z. B. bei Cocosfett, wurde auch eine Zerlegung durch

¹ Guth: Ztschr. Biol. 44, 109 (1903). ² Grün: Ber. 45, 3691 (1912).

³ Knoevenagel: ebenda 40, 515 (1907).

⁴ Grün: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 39, 225, 252 (1919); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 26, 91 (1919); Ber. 54, 291 (1921).

⁵ E. Fischer: ebenda 53, 1634 (1920).

⁶ Loskit: Ztschr. physikal. Chem. 134, 137 (1928).

⁷ Weygand: Ztschr. angew. Chem. 44, 481 (1931).

⁸ Weygand: Liebigs Ann. 472, 143 (1929); Ber. 62, 2603 (1929).

fraktionierte Hochvakuumdestillation des Fettes selbst versucht¹. Bei dieser Methode ist jedoch unter Umständen schon mit einer Veränderung der Glyceride durch Umesterung zu rechnen.

Glyceride mehrfach ungesättigter Säuren lassen sich vorteilhaft durch Überführung in schwerlösliche Bromide isolieren². Auch durch Elaidinierung³, Hydrierung⁴ oder schwache Oxydation der gebundenen ungesättigten Säurereste zu den entsprechenden Di- oder Polyoxysäuren⁵ können — ohne Aufspaltung der Glycerinbindung — aus den an sich leicht löslichen ungesättigten Glyceriden schwerer lösliche und daher durch Krystallisation besser isolierbare Produkte erhalten werden. Andererseits kann man Ölsäureglyceride durch Halogenanlagerung (z. B. JCl nach Wijs⁶) noch leichter löslich machen und dadurch ihre Trennung von den gesättigten Glyceriden erleichtern.

Eine gruppenweise Abtrennung der völlig gesättigten Glyceride unter Zerstörung der ungesättigten ist durch Behandlung des Glyceridgemisches mit stärkeren Oxydationsmitteln möglich⁷. Hierbei werden die ungesättigten Säurereste an den Doppelbindungen unter Bildung von Dicarbonsäure-monoglycerinestern gespalten; die hierdurch entstandenen sauren Produkte lassen sich von den bei gleicher Behandlung nicht veränderten völlig gesättigten Glyceriden durch Alkalien (z. B. Ammoniak) trennen.

Nachstehend einige Beispiele für die praktische Durchführung solcher Glyceridzerlegungen:

α) Fraktionierte Krystallisation nach Bömer und Heimsoth⁸ (zur Abtrennung der schwerstlöslichen gesättigten Glyceride aus festen Fetten): 1—2 kg Fett werden in der 2—3fachen Menge Äther, Chloroform, Benzol od. dgl. gelöst; aus dieser Lösung werden durch langsame Abkühlung oder durch allmählichen Alkoholzusatz die schwerlöslichen (gesättigten) Anteile fraktioniert ausgefällt. Durch Wiederholung der Operation mit den erhaltenen Fraktionen werden diese in je 3—4 Unterfraktionen geteilt usw. Ungefähr gleich hoch (innerhalb 50°) schmelzende Fraktionen werden vereinigt; zur Schmelzpunktsbestimmung sind hierbei die auskrystallisierten, noch nicht geschmolzenen Glyceride zu verwenden (s. „doppelter Schmelzpunkt“, S. 642).

Bei der Krystallisation mit ausgefallene ölsäurehaltige Glyceride werden durch Behandeln des in Chloroform gelösten Niederschlages mit Wijscher Chlorjodlösung in die leichter löslichen Chlorjodadditionsprodukte verwandelt; die hierdurch gereinigten gesättigten Glyceride werden weiter aus Chloroform fraktioniert krystallisiert, bis konstant schmelzende Fraktionen erhalten werden. Auf diese Weise wurde z. B. aus Hammeltalg als schwerstlösliches Glycerid Tristearin (etwa 3%) gewonnen.

¹ Krafft: Ber. **28**, 2583 (1895); **29**, 1316, 2240 (1896); **32**, 1623 (1899); Caldwell u. Hurtle: Journ. chem. Soc. London **95**, 853 (1909); Bömer u. Baumann: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **40**, 97 (1920); Waterman u. Rijks: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **46**, 177 (1926).

² Th. A. Davidson: Pharmaz. Weekbl. **59**, 120 (1922); Eibner u. Schmidinger: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **30**, 293 (1923); B. Suzuki u. Y. Yokoyama: Proceed. Imp. Acad., Tokyo **4**, 161 (1928).

³ G. Tomow: Diss. München 1914; Eibner u. Schmidinger: l. c., fanden bei der Untersuchung von elaidiniertem Leinöl, daß die abgeschiedenen Elaidinierungsprodukte nicht genügend scharf charakterisierbar waren.

⁴ Amberger u. Wiesehahn: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **46**, 276 (1923).

⁵ Hilditch u. Lea: Journ. chem. Soc. London **1927**, 3114.

⁶ Kreis u. Hafner: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **7**, 641 (1904).

⁷ B. C. Christian u. T. P. Hilditch: Analyst **55**, 75 (1930); C. **1930**, I, 3501.

⁸ Bömer u. Heimsoth: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **17**, 353 (1909).

Zur Isolierung weiterer (leichter löslicher) Glyceride können die Mutterlaugen der schwerstlöslichen Anteile analog verarbeitet werden (gruppenweise Zusammenfassung nach Schmelzpunktsintervallen von zunächst 2°, dann 1°, dann 0,5°), jedoch sind andere als die schwerstlöslichen Glyceride nur sehr schwer rein zu erhalten. Als Reinheitskriterium gilt Übereinstimmung des Schmelzpunktes der aus Benzol kristallisierten mit dem 2. (höheren) Schmelzpunkt der aus der Schmelze erstarrten Substanz. So wurden im Hammeltalg auch je 4—5% Dipalmitostearin und Palmitodistearin nachgewiesen.

β) Abscheidung der schwerstlöslichen Glyceride aus flüssigen Ölen nach Holde und Stange¹: Das Öl wurde in ätherischer Lösung auf — 50 bis — 60° abgekühlt. Die erhaltenen Niederschläge wurden bei — 30 bis — 35° abfiltriert und zur Entfernung flüssiger Glyceride wiederholt mit Äther bei — 40°, sowie mit kleineren Mengen Äther bei — 20° und schließlich mit Alkohol-Äther bei Zimmertemperatur umgelöst.

Das aus Olivenöl so erhaltene — noch nicht ganz einheitliche — schwerstlösliche Triglycerid (1,5%, Schmelzpunkt + 300°) enthielt $\frac{1}{3}$ Ölsäure, $\frac{2}{3}$ feste Säuren (hauptsächlich Palmitinsäure, daneben Stearinsäure und wenig höhermolekulare Säuren).

γ) Isolierung der ungesättigten Glyceride durch Bromierung nach Suzuki²: 200 g Leinöl wurden in 1 l Petroläther gelöst und mit Na_2SO_4 getrocknet. Zur trockenen Lösung wurde aus einer Bürette unter Umrühren und gutem Kühlen langsam Brom bis zur bleibenden Braunfärbung der Lösung zugetropft (vgl. auch S. 777 „Hexabromidzahl“). Dann wurde noch einige Stunden gerührt, der Niederschlag (Bromide) abgesaugt und mit Petroläther-Eisessiggemisch ausgewaschen. Der petrolätherunlösliche Niederschlag wurde nacheinander mit Äthyläther und Benzol behandelt, wodurch 3 Fraktionen erhalten wurden: 1. Petroläther-unlöslich, ätherlöslich, weißes Pulver, Schmelzpunkt 78°, gab bei der Hydrolyse mit Salzsäure etwa 2 Mol Linolsäure-tetrabromid, Schmelzpunkt 115°, und 1 Mol Linolensäure-hexabromid, Schmelzpunkt 179°, war also das Bromid eines Dilinoleolinolenins. 2. In Petroläther und Äther unlöslich, in Benzol löslich, Schmelzpunkt 117/118°, gab bei Hydrolyse 1 Mol Linolsäure-tetrabromid, 2 Mol Linolensäure-hexabromid, entsprechend Linoleo-dilinolenin. 3. In Petroläther, Äther und Benzol unlöslich, Schmelzpunkt 158°, gab die gleichen Spaltprodukte wie die 2. Fraktion, entsprach also einem isomeren Linoleo-dilinolenin.

Aus dem Petrolätherfiltrat wurde durch Alkoholzusatz ein öliges Bromid des Oleo-dilinoleins erhalten. Zur besseren Trennung der verschiedenen petrolätherlöslichen Bromide wurde später der Petrolätherauszug statt mit Alkohol mit alkoholischen CaCl_2 -Lösungen verschiedener Konzentration fraktioniert gefällt.

δ) Hydroxylierung der ungesättigten Glyceride nach Hilditch³ durch Oxydation mit 35%igem H_2O_2 in Eisessiglösung bei 75—80° gab keine befriedigenden Resultate, da die Löslichkeitsunterschiede zwischen den gesättigten und den oxydierten ungesättigten Glyceriden für eine gute Trennung zu gering waren.

ε) Isolierung der völlig gesättigten Glyceride durch Oxydation der ungesättigten bis zu den Dicarbonsäureestern nach Christian und Hilditch⁴: 50 g Fett (auf 0,01 g genau gewogen) werden in 500 ccm Aceton in einem 2-Liter-Kolben mit sehr langem Hals (Luftkühler) gelöst und bei Kochhitze mit feinstgepulvertem KMnO_4 unter Umschütteln so versetzt, daß die Lösung immer im schwachen Kochen bleibt; Fette mit Jodzahl < 20 erfordern Erwärmung auf dem Wasserbade, Fette mit Jodzahl > 30 Kühlung. Für ein Öl mit Jodzahl bis 50 nimmt man die 4fache Menge des Fettes an Permanganat, bei höherer Jodzahl die 6fache Menge. Das Permanganat wird innerhalb $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ h zugesetzt. Dann wird das Aceton rasch abgedampft, der Rückstand in einer Porzellanschale langsam mit 200 g gepulvertem NaHSO_3 verrührt und allmählich mit 800 ccm Wasser

¹ Holde u. Stange: Ber. **34**, 2402 (1901).

² Suzuki u. Yokoyama: Proceed. Imp. Acad., Tokyo **3**, 526, 529 (1927); **4**, 161 (1928); Suzuki u. Masuda: ebenda **3**, 531 (1927); **4**, 165 (1928). Vgl. auch Eibner u. Schmidinger: l. c.; Amberger u. Wiesehahn: l. c.

³ Hilditch: l. c. ⁴ Christian u. Hilditch: l. c.

verdünnt (Achtung, sehr starkes Schäumen!); dann wird die Lösung in einen Scheidetrichter übergespült, mit verdünnter H_2SO_4 gegen Kongopapier angesäuert und erst mit 1000 ccm, dann mit 400 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherlösungen, welche sowohl die unveränderten gesättigten wie auch die oxydierten (sauren) ungesättigten Glyceride enthalten, werden mit Wasser gewaschen; dann werden sie zur Entfernung der sauren Oxydationsprodukte mit 250 ccm 8—10%igem NH_3 ausgeschüttelt und wieder gewaschen. Durch Trocknen und Eindampfen des Ätherauszuges erhält man die gesättigten Glyceride; durch Ansäuern und Ausäthern der ammoniakalischen Lösung kann man ebenso die sauren Oxydationsprodukte isolieren.

Die Menge der gesättigten Glyceride wird infolge geringer Verseifung etwas zu niedrig gefunden.

Die gefundenen Werte können z. B. zum Nachweis der Fette der Cocosfettgruppe in Butter verwendet werden. Unter anderem wurden in Cocosfett 83%, in Palmkernfett 44—46%, in Butter 29—32%, in Hammeltalg 28%, in Rindertalg 15%, in Palmfett 10%, in Erdnußöl 1%, in Cottonöl 1,5% völlig gesättigte Glyceride gefunden. Die Verseifungszahlen der abgeschiedenen Glyceride in Verbindung mit ihren Fließpunkten sind für die einzelnen Fette charakteristisch.

Tabelle 149. In den Fetten aufgefundene einsäurige Triglyceride.

Glycerid	Schmelzpunkte			Spez. Gew.		n_D	bei °	Vorkommen
	stabile Form	metastabile Formen		g/l	bei °			
Trilaurin .	46,2 ¹	18,0 ¹	36,4 ²	894,3 ¹	60	1,4402 ¹	60	Lorbeerfett ³
Trimyristin	56,5 ¹	33,0 ¹	47,0 ²	886,0 ¹	60	1,4428 ¹	60	Muskatbutter ⁴ , Virola vene- zuensis ⁵
Tripalmitin	65,6 ¹	46,2 ¹	45,4 ²	866,3 ¹	80	1,4376 ¹	80	Menschenfett ⁶
Tristearin .	71,8 ¹	55,0 ¹	55 ²	863,2 ¹	80	1,4395 ¹	80	Rindstalg (1,3%), Hammeltalg (3,3%) ⁷
Triarachin	72,2 ⁸	—	—	—	—	—	—	Makassaröl ⁸
Tripetroselin	32 ⁹	—	—	—	—	1,4619	40	Öl der Peter- siliensamen ⁹
Triolein . .	— ⁵	—	—	899,2	50	1,4561	60	Butterfett (2,4%) ¹⁰
Trierucin	31 ¹¹	—	—	—	—	—	—	Rüböl ¹¹
Tricinolein	—	—	—	—	—	—	—	Ricinusöl ¹²
Trilinolenin	flüssig	—	—	—	—	—	—	Sojaöl ¹³

¹ Zahlen nach Joglekar u. Watson: Journ. Soc. chem. Ind. **47**, T 365 (1928).

² Loskit: Ztschr. physikal. Chem. **134**, 137 (1928).

³ Marsson: Liebigs Ann. **41**, 330 (1842).

⁴ Playfair: ebenda **37**, 153 (1841).

⁵ Thoms u. Mannich: Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. **11**, 264 (1901).

⁶ Partheil u. Ferié: Arch. Pharmaz. **241**, 569 (1903).

⁷ Bömer: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **14**, 90 (1907).

⁸ Thümmel u. Kwasnick: Arch. Pharmaz. **229**, 193 (1891).

⁹ Vongerichten u. Köhler: Ber. **42**, 1638 (1909).

¹⁰ Amberger: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **35**, 313 (1918).

¹¹ Reimer u. Will: Ber. **19**, 3321 (1886).

¹² Playfair: Liebigs Ann. **60**, 322 (1846).

¹³ Suzuki u. Yokoyama: Proceed. Imp. Acad., Tokyo **3**, 529 (1927).

Tabelle 150. In den Fetten aufgefundenen gemischtsäurige Triglyceride.

Name	Formel	Mol.-Gew.	Schmelzpunkt °	Vorkommen
Myristo-dilaurin . .	$C_{41}H_{78}O_6$	666,6	33	Cocosfett, Palmkernfett ¹
Lauro-dimyristin . .	$C_{43}H_{82}O_6$	694,6	37—38	dgl.
Palmito-dimyristin .	$C_{47}H_{90}O_6$	750,7	45,2	dgl.
Myristo-dipalmitin .	$C_{49}H_{94}O_6$	778,7	51	dgl.
Stearo-dipalmitin . .	$C_{55}H_{102}O_6$	834,8	55 ² bis 63,5 ³	Cocosfett ¹ , Rindertalg ² , Gänsefett ³ , Hammeltalg ⁴
Palmito-distearin . .	$C_{55}H_{106}O_6$	862,8	63,5 68,5	Rindertalg ⁵ , Hammeltalg ⁵ , Schweinefett ⁵ , Gänsefett ⁶
Palmito-diolein . . .	$C_{55}H_{102}O_6$	858,8	flüssig	Talg, Gänsefett ³ , Leinöl ⁷ , Schweinefett ⁸
Oleo-distearin . . .	$C_{57}H_{106}O_6$	888,8	42 44,5	Schweinefett ⁸ , Mkanifett ⁹ , Kakaobutter ¹⁰
Stearo-diolein . . .	$C_{57}H_{106}O_6$	886,8	flüssig	Gänsefett ⁶ , Leinöl ¹¹
Oleo-dierucin	$C_{65}H_{120}O_6$	997,0	—	Rüböl ¹²
Linoleo-distearin . .	$C_{57}H_{106}O_6$	886,8	—	Leinöl ¹¹
Butyro-palmito-olein	$C_{41}H_{76}O_6$	664,6	15,5	Kuhbutter ¹³
Caprylo-lauro-myristin	$C_{37}H_{70}O_6$	610,6	13—15	Cocosfett ¹
Stearo-palmito-olein .	$C_{55}H_{104}O_6$	860,8	42	Kakaobutter ¹⁴ , Talg ²
Palmito-oleo-linolein .	$C_{56}H_{100}O_6$	856,8	flüssig	Leinöl ¹¹

Einige der nach vorstehenden Verfahren aus Fetten isolierten bzw. darin nachgewiesenen Triglyceride sind in Tabelle 149 und 150 zusammengestellt. Es handelt sich überwiegend um gemischtsäurige Glyceride; einsäurige Glyceride spielen, im Gegensatz zu den älteren Annahmen, nur eine untergeordnete

¹ A. Bömer: Chem.-Ztg. **38**, 844 (1914); Bömer u. Baumann: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **40**, 97 (1920); Bömer u. Schneider: ebenda **47**, 61 (1924).

² Hansen: Arch. Hygiene **42**, 1 (1902).

³ C. Amberger u. K. Bromig: Pharmaz. Zentralhalle **62**, 547 (1921); Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **42**, 193 (1921); Stearo-dipalmitin wurde im Gänsefett bereits von J. Klimont u. K. Mayer: Monatsh. Chem. **36**, 281 (1915), aufgefunden.

⁴ Kreis u. Hafner: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **7**, 641 (1904); Bömer: ebenda **17**, 353 (1909).

⁵ A. Bömer: ebenda **25**, 322 (1913).

⁶ A. Bömer u. Merten: ebenda **43**, 1 (1922).

⁷ Eibner u. Schmidinger: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **30**, 300 (1923).

⁸ Amberger u. A. Wiesehahn: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **46**, 276, 291 (1923).

⁹ R. Heise: Arbb. Reichsgesundh.-Amt **12**, 540 (1896); **13**, 302 (1897).

¹⁰ Fritzweiler: ebenda **18**, 371 (1902).

¹¹ G. Schicht, A.-G.: Seifenfabrikant **34**, 673, 717 (1914).

¹² C. Amberger: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **40**, 192 (1920).

¹³ J. Bell: Chemistry of Food **3**, 44; Blyth u. Robertson: Chem.-Ztg. **13**, 128 (1889); Abstr. Proceed. chem. Soc. London **61**, 5 (1891).

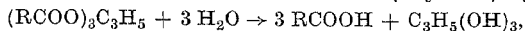
¹⁴ J. Klimont: Ber. **34**, 2636 (1901).

Rolle. Diese Konstitution der Fette hat insofern auch physiologisches Interesse, als die gemischtsäurigen Glyceride homogener sind und niedriger schmelzen als äquivalente Gemische einsäuriger Glyceride¹.

c) Chemisches Verhalten der Glyceride.

α) Verseifung, Umesterung.

Fettspaltung. Wie alle Ester sind auch die Fettsäureglyceride durch Wasser zu freien Fettsäuren und freiem Alkohol (Glycerin) hydrolysierbar:



jedoch verläuft diese Reaktion bei Abwesenheit von Katalysatoren nur bei hohen Temperaturen und Drucken (z. B. 15–18 at) einigermaßen schnell. Durch Zusatz einiger Prozente CaO, MgO oder ZnO (1–3 %) wird die Hydrolyse wesentlich beschleunigt, nach Stiepel² infolge der Bildung von Wasserin-Öl-Emulsionen³, welche durch die zunächst in kleiner Menge entstehenden, im Fett löslichen Ca-, Mg- oder Zn-Seifen bewirkt werden und eine innigere Berührung des Wassers mit dem Fett ermöglichen. Auch Zusätze von konz. H_2SO_4 (4–6 %), sowie besonders von aromatischen oder fettaromatischen Sulfosäuren (1–2 %), sog. Fettspaltern, wirken teils durch Katalyse (H-Ionen), teils durch verbesserte Emulsionsbildung beschleunigend. Über die technische Anwendung dieser Fettspaltungsverfahren, sowie der enzymatischen Fettspaltung mittels Reinuslipase vgl. S. 829 f.

Verseifung. Bei Einwirkung von Ätzalkalien in wässriger oder alkoholischer Lösung auf Fette tritt eine Verseifung im engeren Sinne, d. h. Bildung von Seife ein:



Sowohl diese Verseifung wie die einfache Fettspaltung verlaufen aber nicht, wie zeitweilig angenommen wurde⁴, unmittelbar im Sinne obiger Gleichungen, sondern stufenweise, wobei als Zwischenprodukte Di- und Monoglyceride gebildet werden. Diese konnten zwar nur ausnahmsweise direkt isoliert werden⁵, da sie im allgemeinen so schnell weiter aufgespalten werden, daß bei einer Untersuchung der Reaktionsprodukte meistens nur unveränderte Triglyceride neben Glycerin und freien Fettsäuren bzw. Seifen aufgefunden wurden⁶; jedoch wurde der schon von A. Wright⁷ angenommene

¹ Holde: Ber. **35**, 4307 (1902); **45**, 3701 (1912); Kremann u. Schoulz: Monatsh. Chem. **33**, 1063 (1912); Kremann u. Klein: ebenda **34**, 1296 (1913).

² Stiepel: Seifenfabrikant **22**, 234 (1902).

³ Über die Begünstigung dieses Emulsionstypus durch Seifen mehrwertiger Metalle, im Gegensatz zur Bevorzugung des umgekehrten Emulsionstypus bei Anwesenheit von Alkaliseifen, vgl. Clayton: Die Theorie der Emulsionen und der Emulgierung, S. 64f. Berlin: Julius Springer 1924.

⁴ Balbiano: Ber. **36**, 1571 (1903); R. Fanto: Monatsh. Chem. **25**, 919 (1904); J. Kellner: Chem.-Ztg. **33**, 453, 662 (1909).

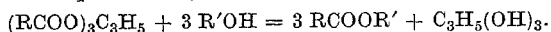
⁵ Z. B. Dierucin aus altem Rüböl, Reimer u. Will: Ber. **19**, 3320 (1886); **40**, 256 (1907); W. Normann: Chem.-Ztg. **31**, 211 (1907); s. ferner A. Grün u. O. Corelli: Ztschr. angew. Chem. **25**, 665, 947 (1912); Grün u. Wittka: Ber. **54**, 281 (1921): Abscheidung von Di- und Monoglyceriden bei der Verseifung mit konz. H_2SO_4 , sowie Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **26**, 173 (1913): Nachweis niedriger Glyceride bei der Autoklavenverseifung.

⁶ Balbiano: l. c. (Benzoesäuretriglycerid); Marcusson: Ber. **39**, 3466 (1906); **40**, 2905 (1907); Kellner: l. c.

⁷ A. Wright: Animal and vegetable fats and oils. London 1894.

stufenweise Verlauf der Verseifung indirekt durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeiten bewiesen¹.

Umesterung mit Alkoholen. Analog der Hydrolyse, welche die Fette mit Wasser erleiden, ist die Alkoholyse, welche beim Kochen der Fette mit Alkohol in Anwesenheit von Katalysatoren (OH- oder H-Ionen), bei sehr hohen Temperaturen (über 300°) auch ohne Katalysatoren² eintritt:



Auch diese Reaktion erfolgt stufenweise unter Bildung von Di- und Monoglyceriden³. Sie gehört zur Gruppe der Umesterungen und Acylwandlerungen, welche besonders von E. Fischer⁴ studiert wurden. Die Alkoholyse in alkalischer Lösung (Erhitzen der Fette mit alkoholischer KOH) bildet die erste Stufe der gewöhnlichen Verseifungsreaktion⁵ (S. 113). Sie erfolgt bei ganz kurzem Erwärmen des Fettes mit alkoholischer KOH bis zur klaren Lösung in Alkohol; hierzu genügt schon $\frac{1}{2}$ der zur vollständigen Verseifung erforderlichen Alkalimenge. Die so gebildeten Äthylester, die sich durch Verdünnen der Lösung mit Wasser (Trübung) und Ausschütteln mit Petroläther direkt isolieren⁶ lassen, werden erst bei weiterer Einwirkung von überschüssiger (alkoholischer oder wässriger) Lauge verseift. Statt alkoholischer Lauge kann auch Natriumäthylat⁷ zur Umesterung und Verseifung — zu letzterer allerdings nur bei Gegenwart geringer Mengen Wasser⁸ — der Glyceride benutzt werden, z. B. unter Verwendung von Äther (und Alkohol) als Lösungsmittel. In homogener Lösung (z. B. Petroläther + Alkohol) werden die Fette sowie die meisten Wachse schon bei gewöhnlicher Temperatur durch 1,0-n alkoholische KOH innerhalb 10–12 h völlig verseift.

Der Umesterung der Glyceride zu Fettsäureäthyl- bzw. -methylestern durch Kochen mit Alkohol (bzw. Methanol) bei Gegenwart kleiner Mengen (1–2 %) HCl oder H₂SO₄* verläuft nahezu quantitativ; sie hat praktisch-analytisches Interesse für die Zerlegung der Fettsäuregemische aus natürlichen Fetten, welche auf diese Weise direkt in Form der im Vakuum leicht destillierbaren Ester erhalten werden⁹. Auch zur Überführung der alkoholunlöslichen

¹ Geitel: Journ. prakt. Chem. **55**, 417, 429 (1897); **56**, 113 (1898); Kremann: Monatsh. Chem. **27**, 607 (1906). Die von Lewkowitsch: Ber. **33**, 89 (1900), mittels der im Laufe der Verseifung eintretenden Änderungen der Acetylzahl und Hehnerzahl versuchte Beweisführung für das intermediäre Auftreten von Di- oder Monoglyceriden ist nach den Versuchen von Marcussen (l. c.) nicht ganz stichhaltig. Vgl. hierzu Ubbelohde: Handbuch, 1. Aufl., Bd. I, S. 167f.

² Grün, Wittka u. Scholze: Ber. **54**, 290 (1920).

³ Grün: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **24**, 15 (1917): Bildung von Di- und Monostearin bei der Behandlung von Tristearin mit alkoholischer H₂SO₄.

⁴ E. Fischer: Ber. **53**, 1621, 1634 (1920).

⁵ Bouis: Compt. rend. Acad. Sciences **45**, 35 (1857); L. Allen: Chem. News **64**, 179 (1891).

⁶ Henriques: Ztschr. angew. Chem. **12**, 338, 697 (1898).

⁷ Bouis: l. c.; Kossel u. Obermüller: Ztschr. physiol. Chem. **15**, 321, 330 (1891).

⁸ Bull: Chem.-Ztg. **24**, 814, 845 (1900).

* L. Claisen u. Purdie: Ber. **20**, 1555 (1887); Purdie u. Marshall: Journ. chem. Soc. London **53**, 391 (1887); Haller: Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 657 (1906).

⁹ Haller u. Youssoufian: ebenda **143**, 803 (1906).

Glyceride in alkohollösliche Verbindungen, wie sie z. B. für die Jodzahlbestimmung nach Margosches (S. 771) erforderlich ist, hat sich die Umesterung zu den Äthylestern bewährt¹.

Ebenso wie mit Methyl- oder Äthylalkohol tritt eine Umesterung der Glyceride auch mit anderen Alkoholen, z. B. auch mit freiem Glycerin, ein, durch welches Triglyceride zu Di- und Monoglyceriden umgewandelt werden können². Andererseits lagern sich Di- und Monoglyceride beim Erhitzen teilweise zu Triglyceriden und freiem Glycerin um³. E. Fischer (l. c.) beobachtete ähnliche Reaktionen beim Schütteln ätherischer Lösungen von Monobenzoyl- bzw. Monoacetyl-glycerin mit K_2CO_3 , wobei Dibenzoin bzw. Diacetin und freies Glycerin gebildet wurden. Analog wurde Monobenzoylglykol durch Kochen mit K_2CO_3 in Chloroformlösung in Dibenzoylglykol und freies Glykol übergeführt.

Die Alkoholyse der Glyceride durch Methyl- oder Äthylalkohol ist umkehrbar, d. h. bei Einwirkung von überschüssigem Glycerin auf Methyl- oder Äthylester entstehen wieder Glyceride⁴; zur Homogenisierung der Lösung wird hierbei zweckmäßig Pyridin angewandt⁵.

Umesterung mit Säuren. Ebenso wie die Alkoholreste können durch Umesterung auch die Säurereste ausgetauscht werden. So verläuft die Verseifung der Fette durch konz. H_2SO_4 nach Grün⁶ über die Zwischenstufen der Mono- und Di-schwefelsäure-ester der Di- und Monoglyceride; analog wirken HCl und HBr, welche jedoch unvollständig — nur bis zum Dihalogenhydrin-monofettsäureester — spalten⁷, sowie HJ, welcher das Glycerid zwar völlig aufspaltet, aber neben freien Fettsäuren nicht Glycerin, sondern — durch Reduktionswirkung — Isopropyljodid liefert (vgl. S. 844).

Durch Erhitzen der Fette mit freien Fettsäuren kann man dementsprechend auch die in den Fetten gebundenen Fettsäuren durch andere verdrängen, ein Verfahren, das z. B. zur Einführung von Buttersäure in pflanzliche Öle zwecks Erzielung butterähnlicher buttersäurehaltiger gemischter Glyceride vorgeschlagen wurde⁸. Im Gegensatz zur freien Essigsäure wirkt Essigsäure-anhydrid auf Tristearin und Tripalmitin bei Temperaturen bis 200° nicht umesternd⁹. Bei wesentlich höheren Temperaturen tritt auch zwischen neutralen Glyceriden (Tristearin und Triolein) Umesterung zu gemischtsäurigen Glyceriden ein¹⁰.

β) Spontane Veränderung der Fette durch Ranzigwerden.

Die Fette sind — im Gegensatz zu den Mineralölen und Wachsen — oft nur kurze Zeit ganz unverändert haltbar; bei längerer Aufbewahrung erleiden

¹ W. Czerny: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **44**, 605 (1924).

² Vgl. z. B. I. Bellucci: Gazz. chim. Ital. **42**, II, 283 (1912).

³ Bei der Hochvakuumdestillation von Monocaprylin (2 mm) ging mehr als die Hälfte des Produktes in Tricaprylin über; unveröffentlichte Versuche von H. Mendel aus dem Laboratorium des Verfassers.

⁴ Kremann: Monatsh. Chem. **26**, 783 (1905); **29**, 23 (1908).

⁵ E. Fischer: Ber. **53**, 1634 (1920).

⁶ Grün u. Theimer: ebenda **40**, 1801 (1907).

⁷ De la Aceña: Compt. rend. Acad. Sciences **139**, 867 (1904); Grün: Öl- u. Fettind. Wien **1**, 3 (1919).

⁸ W. Normann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **30**, 250 (1923); K. Täufel u. W. Preiß: Ztschr. Unters. Lebensmittel **58**, 425 (1929).

⁹ Holde u. Bleyberg: Ber. **60**, 2497 (1927). ¹⁰ Normann: l. c.

sie chemische Veränderungen, die sich — besonders bei Butter und anderen Speisefetten — im Auftreten eines charakteristischen, unangenehmen Geschmacks und Geruchs äußern und als „Ranzidität“ bezeichnet werden¹. Die Art dieser Veränderungen, ihre Ursachen, die Natur der dabei entstehenden Verbindungen usw. konnten trotz zahlreicher Untersuchungen bis jetzt erst teilweise aufgeklärt werden. Als sicher darf man heute annehmen, daß das Auftreten freier Fettsäuren infolge spontaner Verseifung der Fette mit der Ranzigkeit nicht identisch ist, wenn es auch oft daneben einhergeht und wohl, mindestens für gewisse Arten des Ranzigwerdens (Parfumranzigkeit), eine Voraussetzung bildet.

Freies Glycerin scheint hierbei übrigens — von vereinzelten gegenteiligen Beobachtungen abgesehen² — in der Regel nicht zu entstehen³; entweder geht also die spontane Verseifung zunächst nur bis zur Bildung von Di- oder Monoglyceriden, oder das freigewordene Glycerin wird gleich weiter abgebaut.

Ranziditätsursachen.

Alle Forschungsergebnisse stimmen darin überein, daß das Ranzigwerden in chemischer Hinsicht im wesentlichen einen oxydativen Abbau-prozeß darstellt, bei welchem die ungesättigten Fettsäuren unmittelbar, die niederen gesättigten Fettsäuren unter Mitwirkung von Bakterien in niedere Aldehyde und Ketone umgewandelt werden (Näheres s. weiter unten). Über die für das Ranzigwerden maßgebenden äußeren Faktoren ist kurz folgendes zu sagen:

Sauerstoffeinwirkung als Ursache der Ranzidität. Als erster hat A. N. Scherer⁴ die Ranzidität von Fetten durch lange dauernde Einwirkung von Luftsauerstoff und Entstehung von scharf beißend und brennend schmeckenden Oxydationsprodukten erklärt⁵. Diese Ansicht haben später Duclaux⁶ und Ritsert⁷ bestätigt und dahin erweitert, daß auch das Sonnenlicht eine wesentliche Rolle beim Ranzigwerden spiele. Nach

¹ Neben der Ranzidität oder mit ihr einhergehend gibt es andere Verdorbenheitseigenschaften von gelagerten Ölen und Fetten, die man als talgig, bitter, seifig, kratzend, sichtbar verdorben (verschimmelt) bezeichnet. Nach Täufel: *Allg. Öl- u. Fett-Ztg.* 27, 40 (1930), enthalten talgig gewordene Fette höherschmelzende Oxyfettsäuren oder Polymerisationsprodukte ungesättigter Fettsäuren; s. auch A. Nikitin: *Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel* 3, 110 (1900); *Chem.-Ztg.* 23, Rep. 100 (1899). Talgige Butter zeigt nach Teichert (Methoden zur Untersuchung von Milch und Milcherzeugnissen, 2. Aufl., S. 367f. Stuttgart 1927) kräftige Aldehydreaktion, keine Buttersäureester, aber im Gegensatz zur ranzigen Butter geringere Jodzahl als die frische Butter.

² Gantter: *Forschungsber. üb. Lebensmittel* 2, 113 (1895), fand in stark sauer gewordenem Talg freies Glycerin; Geitel: *Journ. prakt. Chem.* 55, 417 (1897), fand in sauren Palmfetten beträchtliche Mengen freies Glycerin.

³ Holde: *Untersuchung der Mineralöle und Fette*, 2. Aufl., 1905. S. 262, stellte fest, daß alle klargebliebenen, sauer gewordenen Olivenöle, Trane usw. kein freies Glycerin enthielten; dieses ist in Ölen nicht löslich und müßte, wenn vorhanden, Trübungen der sauren Öle veranlassen.

⁴ A. N. Scherer: *Versuch einer populären Chemie*, 1795. S. 331.

⁵ Über die Ranzidität von Seifen s. S. 876, sowie W. Schrauth: *Handbuch der Seifenfabrikation*, 6. Aufl., S. 335. Berlin 1927; ferner ungenannt: *Allg. Öl- u. Fett-Ztg.* 29, 40 (1932).

⁶ Duclaux: *Milch-Ztg.* 15, 482 (1886); *Compt. rend. Acad. Sciences* 102, 1077 (1885).

⁷ Ritsert: *Untersuchungen über das Ranzigwerden der Fette*. Diss. Berlin 1890.

Nikitin¹ ist der Ranziditätsgrad proportional der Einwirkung von Luft, Licht und Temperatur. Durch Metalle (Fe, Cu, Mn, Co) wird die Ranzidität in ähnlicher Weise katalytisch beschleunigt wie das Trocknen der Öle. Andererseits wirkt Hydrochinon als starker, β -Naphthol als schwacher negativer Katalysator².

Feuchtigkeit als Ranziditätsursache. Nach Berthelot³, Kopp⁴ und Gröger⁵ werden Fette schon bei Zimmertemperatur durch Wasser in Glycerin und Fettsäuren zerlegt. Auch nach Geitel⁶ sollen geringe Mengen Feuchtigkeit, z. B. bei gegen Luft und Licht in Fässern abgeschlossenen Palmfetten, deren Zersetzung herbeiführen.

Nach E. Dieterich⁷ beschleunigte ein Zusatz von 10 % Wasser zu Rohfetten und ausgeschmolzenen Fetten die Zersetzung der letzteren, während Ritsert⁸ und Späth⁹ zeigten, daß von Feuchtigkeit befreites Fett unter Lichtwirkung sich bedeutend rascher zersetzte als durch den Wasserzusatz. Da nach Geitel¹⁰ zur Spaltung der Fette unbedingt mindestens sehr kleine Mengen Wasser erforderlich sind, so nimmt er an, daß die genannten Autoren entweder mit nicht völlig trockenen Fetten gearbeitet hatten oder daß die Feuchtigkeit aus der Luft herrührte.

Fermente und Enzyme als Ranziditätserreger. J. v. Liebig¹¹ hat als erster — ihm schlossen sich später C. Schädler und R. Benedikt an — die Einwirkung von Fermenten analog der Vergärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten als Ursache der Ranzidität angesprochen. Späth, welcher wie Ritsert Fermente als Ranziditätserreger ablehnt, fand dementsprechend, daß auch Fette, die durch Erhitzen auf 140° in geschlossenen Gefäßen sterilisiert worden waren, bei Luft- und Lichtzutritt ranzig wurden. Reinmann¹² hingegen sieht in den Fermenten, allerdings bei nicht völligem Luftabschluß, die Erreger der Ranzidität. Berücksichtigt man ferner die spontane Neigung des Palmfettes zum fast völligen Sauerwerden, die stark fettspaltenden, durch Mangansalze katalysierten Eigenschaften des Fermentes des Ricinus-samens (s. S. 830) usw., so kann man prinzipiell die Wirkung von Fermenten und Enzymen bei Entstehung der Ranzidität neben den anderen angeführten Ursachen mit in Betracht ziehen.

Bakterien und Pilze als Ranziditätserreger. v. Klecki¹³ hat wie Lafar¹⁴ und Sigismund¹⁵ Mikroorganismen in ranzigen Fetten gefunden und führt das Ranzigwerden der Butter auf die Gegenwart von *Penicillium glaucum* zurück. Da die meisten Beobachtungen von Einwirkungen von Bakterien bei Butter gemacht wurden, welche erhebliche Mengen nicht fettartiger, den Bakterien einen günstigen Nährboden gebender Stoffe

¹ Nikitin: l. c.

² K. Täufel u. J. Müller: Ztschr. angew. Chem. **43**, 1108 (1930).

³ Berthelot: Journ. Pharmac. Chim. [3] **27**, 96 (1855); C. 1855, 323.

⁴ Kopp: Organ. Chem. **2** (1860).

⁵ Gröger: Ztschr. angew. Chem. **2**, 61 (1889).

⁶ Geitel: Journ. prakt. Chem. [2] **55**, 417 (1897).

⁷ E. Dieterich: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **6**, 168, 181, 201 (1899).

⁸ Ritsert: l. c. ⁹ Späth: Ztschr. analyt. Chem. **35**, 473 (1896).

¹⁰ Geitel: l. c. ¹¹ J. v. Liebig: Handbuch der organischen Chemie, 1843.

¹² Reinmann: Ztrbl. Bakter. Parasitenk. **6**, Nr. 5—7 (1900).

¹³ v. Klecki: Diss. Leipzig 1893.

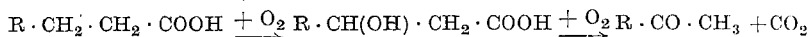
¹⁴ Lafar: Bakteriologische Studien über Butter. München 1891.

¹⁵ Sigismund: Ranzigwerden der Butter. Diss. Halle 1893.

(Casein) enthält, so ist die Beobachtung Späths, wonach Schweineschmalz und Schmelzbutter nicht durch Bakterien ranzig werden und diese, den genannten Fetten eingepfzt, sogar abgetötet werden, als wichtig zu verzeichnen.

Andererseits wurde auch die Entwicklung von Schimmelpilzen (hauptsächlich *Penicillium glaucum*) in caseinhaltiger Margarine bei nicht genügend luftdichter Verpackung schon früher hervorgehoben, da *Penicillium* in Casein einen guten Nährboden hat und deshalb auch bei der Herstellung von Gorgonzola- und Roquefortkäse eine große Rolle spielt¹.

Auch nach Stärkle² und Fierz-David³ gibt es außer der durch Ölsäureoxydation durch Luft, Licht und Feuchtigkeit hervorgerufenen sog. Ölsäureranzigkeit noch eine durch Mikroorganismen oder Pilze, speziell *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*, bei Cocosfett oder Palmfett oder bei mit diesen Fetten hergestellter Margarine hervorgerufene Geruchsranzidität. Bei dieser als Parfum- oder Ketonranzigkeit bezeichneten Ranzidität⁴ werden die gesättigten Säuren des Cocosfettes: Capryl-, Caprin-, Laurin-, Myristinsäure, über eine unbeständige Oxyssäure nach Art der Dakin'schen Synthese⁵:



zu Methyl-Alkylketonen⁶ abgebaut. Die β -Oxydation der genannten Säuren erfolgt bei dieser Synthese über die schwach ammoniakalischen Ammoniakseifen der Säuren durch 3%ige H_2O_2 -Lösung.

Aus Capronsäure werden nach Dakin 10% der theoretischen Menge Methylpropylketon erhalten, die niederen Glieder liefern höhere, die höheren Fettsäuren geringere Ausbeuten. Während Dakin mit der geschilderten Oxydation *in vitro* die entsprechenden Methylketone der homologen Reihe von der Buttersäure bis zur Stearinsäure darstellte, konnte Stärkle bei der biologischen Oxydation die erwarteten Oxydationsprodukte Methyläthylketon und Aceton, die anscheinend weiter oxydiert werden, nicht nachweisen. Auch bei den höheren Fettsäuren erfährt der biologische, zu den Ketonen führende Abbau eine Hemmung, die vermutlich durch die mit steigendem Mol.-Gew. abnehmende Löslichkeit der Ammoniakseifen im wässrigen Nährmedium bedingt ist. Die Ketonranzigkeit ist daher auf die Fette, welche niedrigmolekulare Fettsäuren (Capron- bis Myristinsäure) enthalten, beschränkt.

Bei der oben erwähnten Margarine tritt die Ketonranzigkeit hauptsächlich in den Sommermonaten auf. Man nennt diese durch Infektion der

¹ Hefter: Technologie der Öle und Fette, Bd. 3, S. 183. Berlin: Julius Springer 1910.

² Stärkle: Diss. Zürich 1924; Biochem. Ztschr. 151, 371 (1924).

³ Fierz-David: Ztschr. angew. Chem. 38, 6, 451 (1925).

⁴ K. Täufel u. H. Thaler: Chem.-Ztg. 56, 265 (1932).

⁵ H. D. Dakin: Journ. biol. Chemistry 4, 227 (1908); Amer. chem. Journ. 44, 41 (1910).

⁶ Caprinsäure \rightarrow Methyl-amykton; Caprylsäure \rightarrow Methyl-heptylketon; Laurinsäure \rightarrow Methyl-nonylketon; Myristinsäure \rightarrow Methyl-undecylketon. Diese Ketone wurden neben den freien Säuren in den bei der Cocosfettdeodorierung mit Dampf erhaltenen Destillaten von Haller u. Lassieur: Compt. rend. Acad. Sciences 150, 1013; 151, 697 (1910), nachgewiesen. Nach A. Tschirch: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 32, 31 (1925), wachsen Schimmel- und andere Pilze auf nicht ranzigen Fetten sehr schwer oder gar nicht, auch weder im Inneren der Zelle von Coprah, noch außen. Er zieht daher noch andere endocelluläre Enzyme außer *Penicillium glaucum* in Betracht, da die Dakin'sche Reaktion sich mit H_2O_2 nur in Gegenwart von NH_3 abspielt und daher nur bei Eiweißerfall unter Bildung von NH_3 und H_2O in Betracht kommt.

Fettrohstoffe, Milch, Schäumungs- und Bräunungsmittel usw. veranlaßt Ranzigkeit auch „Seifigkeit“¹. Auch bei Ausschluß von Mikroorganismen können in reinen Fetten oder Fettsäuren durch Erwärmung oder Belichtung Ketone gebildet werden².

Ranziditätsprodukte.

In ranzigen Fetten finden sich meistens freie Säuren, und zwar sowohl durch einfache Hydrolyse der Fette entstandene gewöhnliche Fettsäuren wie auch niedere, durch oxydativen Abbau der ungesättigten Fettsäuren gebildete Säuren. Eine Parallelität zwischen Ranziditätsgrad und Säuregehalt besteht indessen nicht, erstere kann vielmehr bei unerheblich zunehmender Säurezahl bedeutend steigen³. Auch kann man ein ranzig gewordenes Fett entsäuern („aufgefrischte Butter“), ohne daß dieses seinen ranzigen Geschmack verliert.

Als Produkte der Hydrolyse kommen in ranzigen Fetten auch Di- und Monoglyceride in Betracht, die zwar nur vereinzelt direkt isoliert wurden⁴, auf deren häufige Gegenwart aber die oft merkliche Acetylzahl älterer Fette — soweit sie nicht durch die gleichfalls in ranzigen Fetten vorkommenden Oxsäuren hervorgerufen ist — hinweist. Über die Frage, ob diese niederen Glyceride mit dem ranzigen Geschmack direkt im Zusammenhang stehen, wurden besondere Versuche angestellt⁵, die bisher zu negativen Ergebnissen gelangt sind. Es wurde einerseits geprüft, ob den Mono- oder Diglyceriden selbst ein „ranziger“ Geschmack zukommt, andererseits, ob sie bei der Oxydation unter Einfluß von Luft und Licht, wobei ihre freien OH-Gruppen zu den entsprechenden Aldehyd- bzw. Ketogruppen (Ester des Glycerinaldehyds bzw. Dioxyacetons) oxydiert werden, einen solchen Geschmack annehmen.

Zu den Versuchen waren — zur Vermeidung von Komplikationen — nur völlig gesättigte Glyceride geeignet, die zudem möglichst unterhalb der Körpertemperatur schmelzen sollten. Es wurden vergleichsweise reine synthetische Triglyceride (Tricaprin, Tricaprylin), Diglyceride (Dicaprine) und ein Monoglycerid (Monocaprylin) untersucht. Das Tricaprin war in frischem Zustande geschmack- und geruchlos und änderte sich in dieser Beziehung auch weder nach längerer Aufbewahrung unter Zutritt von Luft und Tages- bzw. direktem Sonnenlicht noch bei mehrstündiger Bestrahlung mit ultravioletterm Licht (Hg-Dampflampe). Tricaprylin zeigte in frischem Zustande einen ganz schwachen, an geschmolzene Butter erinnernden Eigengeschmack, der nach 6 Monate langem Lagern in verschlossener Flasche im gedämpften Tageslicht in einen cocosähnlichen Geschmack umgeschlagen war. Unter weiterer, 1 Monat dauernder Einwirkung von Luft und Tageslicht oder bei mehrstündiger Bestrahlung mit UV-Licht nahm dieses Präparat einen etwas kratzenden Geschmack an, während ein frischdestilliertes Produkt nach UV-Bestrahlung keinen charakteristischen Geschmack zeigte. Mit „ranzigem“ Geschmack war bei keinem dieser Präparate eine Ähnlichkeit festzustellen. Die Dicaprine zeigten in frischem Zustande keinen Geschmack

¹ Täufel u. Thaler: l. c.

² H. Schmalfuß, H. Werner u. A. Gehrke: *Margarine-Ind.* **25**, 215, 242, 265 (1932); **26**, 3 (1933).

³ A. Azadian: *Ann. Falsifications* **18**, 343 (1925).

⁴ Reimer u. Will: *Ber.* **19**, 3320 (1886); Reimer: *ebenda* **40**, 256 (1907); W. Normann: *Chem.-Ztg.* **31**, 211 (1907); Dierucin in altem Rüböl.

⁵ G. Brilles: Diplomarbeit u. Dr.-Ing.-Diss. Techn. Hochschule, Berlin 1927 u. 1929; Holde, Bleyberg u. Brilles: *Allg. Öl- u. Fett-Ztg.* **28**, 3, 25 (1931); H. Mendel: Unveröffentlichte Versuche aus dem Laboratorium des Verfassers.

oder Geruch; nach längerer Einwirkung von Luft und Tages- bzw. Sonnen- oder UV-Licht, durch welche eine partielle Oxydation der Diglyceride zu Estern des Glycerinaldehyds oder Dioxycetons bewirkt wurde (s. u.), glaubten einige Beobachter einen etwas kratzenden Geschmack wahrzunehmen, der aber jedenfalls mit „Ranzigkeit“ nichts zu tun hatte. Das Monocaprylin besaß, sowohl im frischen Zustand wie nach Einwirkung von Luft und Tages- bzw. UV-Licht, einen außerordentlich widerwärtigen brennenden und bitteren Geschmack, der noch in sehr großer Verdünnung (0,075% Zusatz zu reinem Cocosfett) schwach bemerkbar war und sich von dem gleichfalls nicht angenehmen, aber mehr stechend sauren Geschmack der freien Caprylsäure deutlich unterschied. Auch der Geschmack des Monocaprylins war aber weder im frischen noch im veränderten Zustand als „ranzig“ zu bezeichnen.

Umstritten ist die Frage, ob flüchtige Ester niedrigmolekularer Säuren an der Ranzidität beteiligt sind. Nachdem schon Amthor¹ Ester niedrigmolekularer Fettsäuren neben freien flüchtigen Fettsäuren im Wasserdampfdestillat von ranziger Butter festgestellt hatte, hielt Reinmann² fermentative oder mykologische Vorgänge für die Ursache des Auftretens esterartiger Stoffe. Jensens Angabe³ aber, wonach ein fettspaltender Mycelpilz *Cladosporium butyri* ähnlich wie *Penicillium glaucum* die Bildung von Buttersäureestern veranlaßt, hält Stärkle nicht für richtig, da hier eine Verwechslung mit riechenden Ketonen (Parfumranzigkeit) vorliege.

Unter den in ranzigen Fetten enthaltenen Oxydationsprodukten scheinen die Peroxyde, welche wohl die Primärprodukte der Oxydation der ungesättigten Säuren bilden, in keiner unmittelbaren Beziehung zur Geruchs- oder Geschmacksranzidität zu stehen; die eigentlichen Geruchs- und Geschmacksstoffe sind niedere Aldehyde (bei der sog. „Ölsäureranzigkeit“) und Ketone (bei der sog. „Parfumranzigkeit“). Von Aldehyden wurden in ranzigen Fetten eine ganze Reihe festgestellt; bei Modellversuchen mit Ölsäure und Ölsäure-äthylester erhielt A. Scala⁴ u. a. Önanthaldehyd (Heptylaldehyd), K. Täufel und J. Müller⁵ fanden Formaldehyd, Önanth-, Capryl- (Octyl-) und Pelargon- (Nonyl-) aldehyd. Önanth- und Pelargonaldehyd sind die eigentlichen Träger des ranzigen Geruchs⁶. Über die Ketonranzigkeit s. o.

Chemischer Nachweis der Ranzidität (sog. Ranziditätsreaktionen)⁷.

Ein chemischer Nachweis der Ranzidität oder sogar eine Messung des Ranziditätsgrades wäre möglich, wenn man die eigentlichen Träger des ranzigen Geruchs und Geschmackes (Heptyl- und Nonylaldehyd, sowie die oben erwähnten Methyl-alkylketone) eindeutig nachweisen oder quantitativ bestimmen könnte.

Hinsichtlich des Önanth- und Pelargonaldehyds ist diese Möglichkeit aber bisher nicht gegeben, da keine genügend spezifischen und empfindlichen

¹ Amthor: Ztschr. analyt. Chem. **38**, 10 (1899).

² Reinmann: Ztrbl. Bakter. Parasitenk. II. Abt. **6**, 131, 166, 209 (1899).

³ Jensen: Landwirtsch. Jb. Schweiz **15**, 329 (1901).

⁴ A. Scala: Staz. sperim. agrar. Ital. **30**, 613 (1897); Gazz. chim. Ital. **38**, 307 (1908).

⁵ K. Täufel u. J. Müller: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**, 40 (1930).

⁶ W. C. Powick, vgl. Pritzker u. Jungkunz: Ztschr. Unters. Lebensmittel **54**, 242 (1927); K. Täufel u. H. Thaler: Chem.-Ztg. **56**, 265 (1932).

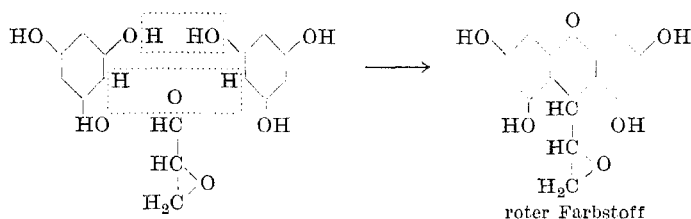
⁷ Vgl. hierzu K. Täufel: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **39**, 147 (1932).

Reaktionen dieser Aldehyde bekannt sind; man versuchte daher, den Nachweis der Ranzidität allgemein auf den Nachweis von Aldehyden (Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung, Färbung von fuchsin-schwefliger Säure u. dgl.) oder anderen, beim Ranzigwerden auftretenden Neben- und Zwischenprodukten zu stützen. Hierher gehört einerseits der Nachweis von Peroxyden (Ausscheidung von Jod aus KJ), andererseits die viel umstrittene Reaktion von Kreis¹, welche nach Untersuchungen von Powick (s. weiter unten) charakteristisch für Epihydrinaldehyd ist.

Die Kreissche Reaktion ist nach der Originalvorschrift² wie folgt auszuführen:

Je 1 cem Öl oder geschmolzenes Fett und konz. HCl (1,19) 1 min lang miteinander schütteln, hierauf mit 1 cem 0,1%iger ätherischer Phloroglucinlösung oder kaltesättigter Benzol-Resorcinlösung versetzen und nochmals kräftig durchschütteln. Talg gewordene oder gebleichte Fette geben mit Resorcinlösung rotviolette, mit Phloroglucinlösung leuchtend rote Färbung der Säureschicht.

Durch eingehende Versuche von Powick³ wurde festgestellt, daß der Träger dieser Reaktion der Epihydrinaldehyd $\text{CH}_2=\text{CH}\cdot\text{CHO}$ ist, der sich mit Phloroglucin folgendermaßen zu einem roten Farbstoff kondensiert:



Die Farbenreaktion selbst ist damit völlig aufgeklärt, dagegen ist die Art der Entstehung des Epihydrinaldehyds im ranzigen Fett noch unklar. Powick nimmt an, daß aus Ölsäure durch Sauerstoffanlagerung zuerst ein Peroxyd entsteht; dieses soll unter Wasserabspaltung in das Oxyd einer dreifach ungesättigten Säure (7—8, 9—10, 11—12 Linolensäure) übergehen, welches unter weiterer Sauerstoffaufnahme ein Doppelperoxyd bildet und in Heptylaldehyd, Pimelinsäurehalb-aldehyd und ein Oxyd des Butendials zerfällt. Aus letzterem soll dann unter CO-Abspaltung der Epihydrinaldehyd hervorgehen, und zwar zunächst in Form eines Acetals, aus welchem er durch das Schütteln mit konz. HCl freigemacht wird. Im einzelnen ist dieser Reaktionsverlauf bisher nicht bewiesen.

Auch Tschirch und Barben⁴ gehen von einem Ölsäure- oder Linolensäure-peroxyd aus, gelangen aber bei anderer, ebenfalls zunächst rein hypothetischer Formulierung des Reaktionsverlaufes zu den 3 Spaltprodukten Hexylaldehyd, Propionaldehyd und Pelargonsäure. Propionaldehyd ist mit Epihydrinaldehyd zwar nahe verwandt, jedoch dürfte eine einfache Oxydation des Propion- zum Epihydrinaldehyd, wie sie Pritzker und Jungkuntz⁵ formulieren, kaum möglich sein, da wohl die Aldehydgruppe leichter oxydiert werden würde als der Alkylrest.

¹ Kreis: Chem.-Ztg. **23**, 802 (1899); **26**, 523, 897, 1014 (1902); **27**, 316, 1030 (1903); **28**, 904, 956 (1904); **32**, 87 (1908); Ztschr. angew. Chem. **16**, 283 (1903).

² Schweizer Lebensmittelbuch, S. 47.

³ Powick: Journ. agricult. Res. **26**, 323 (1923).

⁴ Tschirch u. Barben: Schweiz. Apoth.-Ztg. **62**, 281, 293 (1924); s. auch Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **31**, 141 (1924), u. Tschirch: ebenda **32**, 29 (1925).

⁵ Pritzker u. Jungkuntz: Ztschr. Unters. Lebensmittel **54**, 250 (1927).

Synthetisch kann Epihydrinaldehyd in verdünnter Lösung durch Oxydation von Acrolein mit H_2O_2 hergestellt werden. Zur Entfernung von überschüssigem H_2O_2 , welches die Farbenreaktion stört, verfährt man nach Powick¹ wie folgt:

Man vermischt 2–3 Tropfen Acrolein mit 1 Tropfen 3%igem H_2O_2 und 5 ccm HCl (1,19), setzt nach 1 min zur Reduktion des überschüssigen H_2O_2 einige Tropfen 10%ige KJ-Lösung hinzu und reduziert das Jod durch etwas Thiosulfatlösung.

Die Lösung wird im kleinen Scheidetrichter mit 5 ccm Benzol (Resorcinreaktion) oder Äther (Phloroglucinreaktion) geschüttelt und nach Ablassen der sauren Lösung mit Wasser gewaschen. Im Benzol bzw. Äther ist der fertige Epihydrinaldehyd, welcher die oben beschriebenen Kreis-Reaktionen gibt, enthalten.

Bemerkenswert ist, daß der in den ranzigen Fetten enthaltene Epihydrinaldehyd, der als Oxydationsprodukt des Acroleins mit dem Glycerin nahe verwandt ist, offenbar doch nicht dem Glycerinrest, sondern, wie die Erklärungsversuche von Powick und Tschirch andeuten, den ungesättigten Fettsäuren entstammt. Positive Kreis-Reaktion erhält man nämlich auch bei ranzig gewordener freier Ölsäure oder bei Ölsäure-Äthylester, also bei völliger Abwesenheit von Glycerin². Dagegen fiel die Kreis-Reaktion bei synthetischen Mono-, Di- oder Triglyceriden völlig gesättigter Säuren (Butter-, Capryl-, Caprin- und Stearinsäure) nach längerer Einwirkung von Luft und Licht (auch UV-Bestrahlung) negativ aus, während ungesättigte Glyceride (Triolein, Olivenöl) unter gleichen Bedingungen positive Kreis-Reaktion gaben³.

In der Praxis hat sich die Kreissche Probe zum Nachweis der Ranzidität nicht durchweg bewährt, da sie wiederholt bei einwandfrei frischen Fetten positiv, bei organoleptisch ranzig befundenen Fetten aber negativ ausfiel⁴. Dies liegt zunächst daran, daß der Epihydrinaldehyd nicht selbst der Träger der Geruchs- oder Geschmacksranzidität, sondern nur ein — allerdings in der Regel in ranzigen Fetten vorhandener — Begleitstoff ist, er kann somit unter Umständen in geruchlich und geschmacklich einwandfreien Fetten enthalten sein und andererseits in eindeutig ranzigen Fetten fehlen, z. B. infolge weitergehender Zersetzung. Ferner kann aber die Kreis-Reaktion auch bei Gegenwart von Epihydrinaldehyd negativ ausfallen, wenn — wie es bei stark ranzigen Fetten der Fall ist — große Mengen anderer Aldehyde (Heptyl-, Nonylaldehyd) zugegen sind, da diese mit Phloroglucin unlösliche Kondensationsprodukte bilden und das Reagens somit der Umsetzung mit Epihydrinaldehyd entziehen⁵. Die Fehlerquelle einer Störung der Beobachtung der Reaktionsfarbe durch Eigenfärbung des Fettes vermeiden K. Täufel, P. Sadler und F. K. Russow⁶ durch folgende Modifikation:

Ein mit 10%iger ätherischer Phloroglucinlösung getränkter Wattebausch wird mit 10 Tropfen mindestens 20%iger HCl befeuchtet und in den oberen Teil eines Reagensglases eingeführt, das gleiche Teile (z. B. je 2 ccm) Fett und konz. HCl

¹ Vgl. Pritzker u. Jungkuz: Ztschr. Unters. Lebensmittel **54**, 243 (1927).

² Pritzker u. Jungkuz: ebenda **52**, 210 (1926).

³ Holde, Bleyberg u. Brilles: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **28**, 3, 25 (1931); H. Mendel: Unveröffentlichte Versuche.

⁴ J. Pritzker u. R. Jungkuz: Ztschr. Unters. Lebensmittel **52**, 195 (1926); v. Fellenberg: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene, Schweiz. Gesdh.-Amt **15**, 198 (1924); C. **1925**, I, 587; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 193 (1930).

⁵ K. Täufel u. J. Müller: Ztschr. Unters. Lebensmittel **60**, 477 (1930).

⁶ K. Täufel, P. Sadler u. F. K. Russow: Ztschr. angew. Chem. **44**, 873 (1931).

(1,19) enthält. Das Glas wird 1—2 min geschüttelt, wobei eine Benetzung des Wattebauches mit dem Fett zu vermeiden ist, und, falls noch keine Rötung zu beobachten ist, im Wasserbad bis auf 60° erwärmt.

Bei Gegenwart von etwa 0,001 mg Epihydrinaldehyd ist bereits eine Rötung der Watte zu bemerken.

Die übrigen Fehlerquellen des Verfahrens werden durch diese Modifikation natürlich nicht ausgeschaltet. Alles in allem ist die Kreis-Reaktion daher ein zwar in den meisten Fällen zutreffendes, aber nicht unbedingt zuverlässiges Mittel zur Kennzeichnung ranziger Fette. Es ist demnach nicht angängig, im Streitfall ein Fett lediglich auf Grund des positiven Ausfalls der Kreis-Reaktion für ranzig zu erklären¹. Ebenso wenig kann man die Reaktion benutzen, um damit — wie es gelegentlich geschehen ist² — ein sinnlich noch nicht wahrnehmbares Stadium eben beginnender Ranzigkeit zu kennzeichnen und daraufhin eine ungenügende Haltbarkeit des Fettes vorauszusagen.

Allgemeine Aldehydreaktionen sind z. B. die Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung und die Färbung von fuchsin-schweiflicher Säure (Fellenbergsche Reaktion):

Silberreaktion³. Man stellt 2 getrennte Lösungen von 3 g AgNO_3 in 30 ccm H_2O und von 3 g NaOH in 30 ccm H_2O her. Zum Gebrauch mischt man gleiche Volumina der Lösungen und bringt das ausgefallene Silberoxyd durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak ($d_{15} = 0,923$, entspr. etwa 21% NH_3) eben wieder in Lösung. [Das fertige Reagens darf man nicht aufbewahren oder eindunsten lassen, da sich hierbei das sehr explosive Bertholletsche Knallsilber (AgNH_3)₂O bildet.] 1 ccm des Reagens wird mit 1—2 ccm Öl oder geschmolzenem bzw. in reinem Petroläther gelöstem Fett geschüttelt, evtl. unter schwacher Erwärmung (40—50°). Innerhalb weniger Minuten eintretende Grau- bis Schwarzfärbung oder Abscheidung eines Silberspiegels zeigt Anwesenheit von Aldehyden an.

Diese Reaktion fiel u. a. auch bei Dicaprin sowie bei di- oder mono-glyceridhaltigem käuflichem Tristearin und Tributyrin positiv, dagegen bei reinem Tristearin, Tricaprin und Tricaprylin, auch nach längerer oder kürzerer UV-Bestrahlung an der Luft, negativ aus⁴. Sie war in ersteren Fällen offenbar auf den durch Oxydation der Di- (bzw. Mono-) glyceride entstandenen Glycerinaldehyd-fettsäure-ester zurückzuführen. Da aber in diesen Fällen, wie S. 653 erwähnt, kein ranziger Geschmack oder Geruch zu bemerken war, ist ein positiver Ausfall der Silberreaktion kein eindeutiger Nachweis der Ranzidität.

Fellenberg-Reaktion⁵. Man löst 5 g Fuchsin in 800 g warmem Wasser, gibt dazu eine konz. wässrige Lösung von 5,4 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$, dann 100 ccm 1,0-n HCl und füllt zum Liter auf. Die zur Beseitigung des noch vorhandenen rötlichen Farbtones mit etwas Tierkohle geschüttelte und filtrierte Lösung ist sofort gebrauchsfertig. Zur Ranziditätsprüfung löst man 1 Teil Öl oder geschmolzenes Fett in 1 Teil

¹ Wizöff: Deutsche Einheitsmethoden 1930; den gleichen Standpunkt vertritt das amerikanische Kreis-Test-Committee: Oil Fat Ind. 1931, 213; vgl. K. Rietz: Margarine-Ztg. 24, 179 (1931).

² Vgl. die ablehnende Stellungnahme der Wizöff: Chem. Umschau, Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 393 (1929); sowie von Davidsohn: ebenda 37, 193 (1930).

³ Vorschrift zur Darstellung des Reagens nach Tollens: Ber. 14, 1950 (1881); 15, 1635, 1828 (1882).

⁴ Holde, Bleyberg u. Brilles: l. c.; H. Mendel: Unveröffentlichte Versuche.

⁵ Th. v. Fellenberg: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 15, 98, 204 (1924). Herstellung des Reagens nach der von Pritzker u. Jungkunz: Ztschr. Unters. Lebensmittel 52, 199 (1926), etwas verbesserten Vorschrift (Kaliummetabisulfit statt des weniger haltbaren Natriumbisulfits).

Petroläther und schüttelt die Lösung 1 min mit 2 Teilen des Reagens. Bei verdorbenen Fetten färbt sich die Fettschicht rot- bis blauviolett.

Diese Reaktion fiel, ebenso wie die Kreis-Reaktion, wiederholt bei einwandfreien Fetten positiv, bei verdorbenen Fetten negativ aus, so daß auch sie, trotz häufiger Übereinstimmung mit der Sinnenprüfung, nicht als zuverlässig gelten kann¹.

Die schon 1905 von Dietz² vorgeschlagene Peroxydreaktion ranziger Fette (Jodausscheidung aus KJ) wurde besonders von Tschirch und Barben³ benutzt, und zwar zur Prüfung Jodkalium enthaltender Salben. Mit zunehmender Ranzigkeit der Fette stieg die Jodausscheidung. Daß es sich um eine Oxydation der ungesättigten Fettsäuren handelte, wurde dadurch bewiesen, daß die Jodausscheidung um so stärker war, je höher der Gehalt des Fettes an ungesättigten Säuren war.

Ein Verfahren zur quantitativen Bestimmung der durch die Peroxyde ranziger Fette aus KJ abgeschiedenen Jodmenge als Maß für den Grad der Ranzigkeit (Behandlung des Öles mit Eisessig, KJ und BaJ₂, Titration des J₂ mit Thiosulfat) wurde von Taffel und Revis⁴ vorgeschlagen.

Auch mit Hilfe der Hämoglobin-Guajacreaktion (Blaufärbung) ist der Nachweis des peroxydartig gebundenen O in ranzigen Fetten versucht worden⁵. Die Reaktion hat sich aber als nicht genügend zuverlässig erwiesen, zumal sie schon bei Erhitzen der Fette auf 200° versagt.

Ein anderes Verfahren zum Nachweis von Peroxyden besteht in der Behandlung des Fettes mit Ferrichlorid-Ferricyankaliumlösung, welche bei Gegenwart von Peroxyden eine Grünfärbung und dann einen Niederschlag von Berlinerblau gibt⁶. Hierher gehören auch die Versuche von Greenbank und Holm⁷, die Oxydationsneigung eines Fettes durch die Geschwindigkeit zu messen, mit welcher es unter bestimmten Bedingungen (Belichtung) Methylenblau entfärbt.

Allé vorgenannten „Ranziditätsreaktionen“, durch welche die „Ölsäureranzigkeit“ nachgewiesen werden soll, sind nicht genügend eindeutig. Dagegen scheint der Nachweis der „Ketonranzigkeit“ (Parfumranzigkeit) von Cocosfett und verwandten Fetten mittels der nachstehenden, von Täufel und Thaler⁸ angegebenen Reaktion insofern zuverlässiger zu sein, als nach den bisherigen Erfahrungen durch diese Reaktion gerade die Anwesenheit derjenigen Stoffe angezeigt wird, die auch den typischen Geruch des ranzigen Cocosfettes hervorrufen (Methyl-nonylketon u. dgl.). Die Reaktion beruht auf der Bildung rotgefärbter Kondensationsprodukte aus Salicylaldehyd und höheren Methylalkylketonen⁹, die zur Befreiung von störenden Begleitstoffen (Fett, Eiweißstoffe) aus dem Fett zunächst mit Wasserdampf abgetrieben werden.

Zu dieser Destillation dient ein Fraktionierkolben von 200 ccm Inhalt, der oben mit einem eingeschlifften Stopfen versehen ist und am Ansatzrohr einen

¹ Pritzker u. Jungkuz: l. c. ² Dietz: Chem.-Ztg. **29**, 705 (1905).

³ Tschirch u. Barben: Schweiz. Apoth.-Ztg. **62**, 281 (1924).

⁴ Taffel u. Revis: Journ. Soc. chem. Ind. **50** T, 90 (1931).

⁵ Vintilescu u. Popescu: Journ. Pharm. Chim. **12**, 318 (1915); Apoth.-Ztg. **31**, 115 (1916); s. auch Frescher: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **36**, 162 (1918).

⁶ Kerr u. Sorber: Journ. Ind. engin. Chem. **15**, 383 (1923). Es handelt sich um die von Schönbein: Journ. prakt. Chem. **79**, 67 (1860), zum Nachweis von Spuren H₂O₂ angegebene Reaktion.

⁷ Greenbank u. Holm: Ind. engin. Chem., Anal. Ed. **2**, 9 (1930).

⁸ Täufel u. Thaler: Chem.-Ztg. **56**, 265 (1932).

⁹ R. Fabinyi: D.R.P. 110520 (1898); C. **1900**, II, 301; H. Dekker u. Th. v. Fellenberg: Liebig's Ann. **364**, 22 (1909).

kurzen Liebigkühler trägt. Der Kolben wird zuerst (Blindversuch) mit 180 ccm destilliertem Wasser gefüllt und mit einigen Siedesteinen beschickt. In ein als Vorlage dienendes großes Reagensglas werden dann 25—30 ccm H_2O abdestilliert. Hierzu setzt man 0,4 ccm reinsten Salicylaldehyd, der durch kräftiges Schütteln in der Flüssigkeit emulgiert wird. Nach dem Absitzen des Aldehyds gießt man das überstehende Wasser vorsichtig bis auf etwa 4 ccm ab, verschüttelt den Aldehyd aufs neue im Rest und gibt in die Emulsion 2 ccm reine konz. H_2SO_4 , die nicht an der Wand des Reagensglases entlang fließen darf, sondern in einem Strahle die Mitte der Flüssigkeit treffen muß. Durch kräftiges Schütteln wird die H_2SO_4 vollkommen vermischt. Nach kurzer Zeit hat sich der Salicylaldehyd oben abgeschieden, während die untere Schicht noch milchig getrübt erscheint. Bei diesem Blindversuch darf höchstens eine schwache Rosafärbung auftreten; für gewöhnlich ist die Farbe schwach gelb.

Nun werden 10 g des zu untersuchenden Fettes mittels eines langen Trichters in den Kolben gegeben, in dem sich noch etwa 150 ccm Wasser befinden. Es wird genau so verfahren wie beim Blindversuch. Man destilliert etwa 25—30 ccm H_2O ab, gibt 0,4 ccm Salicylaldehyd hinzu, schüttelt, läßt absitzen, gießt das Wasser bis auf 4 ccm ab, schüttelt wieder und setzt schließlich 2 ccm konz. H_2SO_4 hinzu. Enthält das zu untersuchende Fett auch nur Spuren von Methylketonen, so ist die abgeschiedene Aldehydschicht sehr deutlich rosa bis tiefrot gefärbt, im Gegensatz zu der gelben Farbe des Blindversuches. Da die Färbung nach einiger Zeit in der Wärme noch zuzunehmen pflegt, ist es zweckmäßig, besonders bei sehr schwacher Reaktion, die Blind- und Hauptproben 15 min lang in ein siedendes Wasserbad zu stellen, wobei der Farbunterschied noch deutlicher hervortritt.

Diese Reaktion ist nach Angabe der Autoren vollkommen eindeutig für die in Frage kommenden aliphatischen Ketone (Methylketone mit 9, 11 und 13 C-Atomen); weder die bisher geprüften Aldehyde (Form-, Acet-, Butyr-, Epihydrin-, Heptyl-, Crotonaldehyd) noch aromatische Ketone gaben die gleiche Reaktion. Wegen der sehr großen Empfindlichkeit der Reaktion (1 Teil Methylnonylketon in 500 000 Teilen reinem Cocosfett) scheint sie zum Nachweis beginnender, sinnlich noch nicht wahrnehmbarer Ketonranzigkeit geeignet; andererseits ist aber größte Sorgfalt bei der Ausführung geboten: Kautschuk- und Korkverbindungen dürfen nicht benutzt werden, der Salicylaldehyd muß beim Blindversuch unbedingt negativ reagieren; die Apparatur muß nach Gebrauch mit kochender Lauge, dann mit heißer Salpeter-Schwefelsäure gründlich gereinigt werden.

Nach Schmalfuß, Werner und Gehrke¹ genügt jedoch zur Reinigung kurzes Ausdämpfen der Apparatur; auch Kork- und Gummistopfen können bei dieser Arbeitsweise unbedenklich benutzt werden. Die Verfasser empfehlen ferner folgende (von Täuferl² allerdings abgelehnte) Änderungen der Täuferl'schen Arbeitsweise zur Vereinfachung bzw. Verschärfung der Reaktion:

1. Statt mit 150 ccm Wasser beschickt man den (entsprechend kleineren) Kolben mit 25 g gesättigter Kochsalzlösung; dann genügen 1—4 ccm statt 25 bis 30 ccm wässriges Destillat zum Übertreiben des Ketons aus 25 g Fett.
2. Zur Kondensation des Ketons mit Salicylaldehyd nimmt man statt konz. H_2SO_4 rauchende Salzsäure (3 ccm für 1 ccm Destillat und 0,2 ccm Salicylaldehyd). Hierdurch vermeidet man unerwünschte Färbungen der Blindprobe.
3. Nach beendigter Kondensation schüttelt man den gebildeten Farbstoff mit 0,5 ccm Chloroform aus und beobachtet die Farbe der abgesetzten Chloroformschicht.

Da gewisse Bedenken hinsichtlich einer Überempfindlichkeit der Reaktion geäußert wurden³, erscheint eine eingehende Nachprüfung der Zuverlässigkeit dieser Reaktion sehr erwünscht.

¹ H. Schmalfuß, H. Werner u. A. Gehrke: *Margarine-Ind.* **25**, 215 (1932).

² Täuferl, Thaler u. Martinez: *ebenda* **26**, 37 (1933).

³ *Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze* **39**, 264 (1932).

γ) Spontane Veränderung der Glyceride durch Eintrocknen¹.
(Neubearbeitet von H. Wolff.)

Trocknende Öle, d. h. Öle mit größeren Mengen von Glyceriden mehrfach ungesättigter Fettsäuren, nehmen, in dünner Schicht an der Luft ausgebreitet, an Konsistenz zu und trocknen schließlich in wenigen Tagen, unter Umständen schon nach 24 h, zu festen elastischen bis harten Häuten (Filmen). Mit dem Festwerden, dem „Verfilmen“ geht eine Sauerstoffaufnahme einher, die eine beträchtliche Gewichtsvermehrung bewirkt. Beim Leinöl und bei Leinölfirnissen fällt das Maximum der Gewichtszunahme nahezu zusammen mit dem Moment des Verschwindens der Klebrigkeit des Filmes. Beim Holzöl ist bis zu diesem Moment die Sauerstoffaufnahme verhältnismäßig gering, sie setzt sich aber fort und erreicht einige Zeit nach erfolgter „klebfreier Trocknung“ nahezu den gleichen Wert wie beim Leinöl. Leinölfilm und Holzölfilm unterscheiden sich dadurch, daß ersterer klar und glatt ist, während der Holzölfilm eine eisblumenartige Struktur aufweist, die nicht, wie einige Forscher annahmen, durch Krystallbildung verursacht ist, sondern ein Netz von eigentümlichen Falten darstellt².

Leinöl- und Holzölfilme zersetzen sich beim Erhitzen unter Verkohlungs, ohne zu schmelzen. Filme von Mohnöl und anderen trocknenden Ölen dagegen, welche die Trockenfähigkeit vorwiegend ihrem Gehalt an Linolsäure verdanken, schmelzen unter Zersetzung, jedoch ohne Verkohlung³.

Die mit dem Trocknen verbundene Oxydation verursacht tiefgreifende Veränderung des Öles, die teils zur Bildung niedrigmolekularer Spaltprodukte führt, teils zu hochmolekularen Verbindungen. Dabei treten, besonders beim Leinöl, große Mengen freier Fettsäuren und wahrscheinlich auch Monoester zweibasischer Fettsäuren auf, jedoch kein freies Glycerin, auf das sich auch die Oxydation nicht ausdehnt, so daß selbst sehr alte Leinölfilme keinen beträchtlichen Glycerinverlust aufweisen⁴.

Daß die Gewichtszunahme nicht der Menge des aufgenommenen Sauerstoffes entspricht, sondern eine Resultante aus Gewichtsvermehrung durch Sauerstoffaufnahme und Gewichtsabnahme durch Abgabe flüchtiger Reaktionsprodukte ist, hatte bereits Weger⁵ erkannt. Zur unmittelbaren Bestimmung der „wahren Sauerstoffzahl“ ließ Genthe⁶ das Öl in dünner Schicht in einer geschlossenen Apparatur Sauerstoff aufnehmen, absorbierte die entstehende Kohlensäure durch Ätzkali und berechnete aus der Druckverminderung die verbrauchte Sauerstoffmenge. Da aber ein Teil der Reaktionsprodukte, z. B. des gebildeten Wassers und der Ameisensäure, wie d'Ans nachwies, erst beim Erhitzen des Filmes auf 130° entweicht,

¹ Näheres s. Mulder: Chemie der trocknenden Öle und ihre Anwendung in der Malerei. Berlin 1867; Fahrion: Die Chemie der trocknenden Öle. Braunschweig 1912; K. H. Bauer: Die trocknenden Öle. Stuttgart 1928; A. Eibner: Das Öltrocknen, ein kolloider Vorgang aus chemischen Ursachen. Berlin 1930; M. Hartmann in Ubbelohde: Handbuch, Bd. 4. Leipzig 1926; E. Stern: Sonderabdruck von Liesegang: Kolloidchemische Technologie. Leipzig-Dresden 1931

² Eibner u. Roßmann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**, 281 (1928); **37**, 65 (1930); A. V. Blom: ebenda **36**, 29 (1929); J. Scheiber: Farbe u. Lack **1928**, 518.

³ Eibner: Über fette Öle, S. 120. München 1922, teilt hiernach die trocknenden Öle in solche mit leinölariger und solche mit mohnölariger Trocknung ein.

⁴ A. Eibner: Das Öltrocknen, S. 188. Berlin: Allgemeiner Industrie-Verlag 1930.

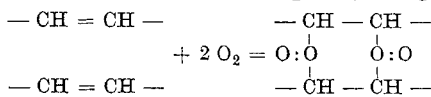
⁵ Weger: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **5**, 250 (1898).

⁶ Genthe: Ztschr. angew. Chem. **19**, 2087 (1906).

sind auch Genthes Versuche nicht maßgebend. Weitergehenden Aufschluß gaben folgende, von d'Ans bei Leinölfirnissen¹ festgestellten Ergebnisse:

Die am stärksten durchgetrockneten Leinölfirnisse nahmen rund 40% des ursprünglichen Firnisgewichtes an Sauerstoff auf. Sie gaben gleichzeitig 10% CO₂ und 1% CO ab, ferner wurden rund 12,5% Wasser und 10,5% flüchtige Säuren (berechnet als Ameisensäure), sowie rund 0,8% Aldehyde (berechnet als Formaldehyd) gebildet. D'Ans stellte folgende Bilanz auf: Von einem Molekül Glycerid werden bis zu 21½ Atome Sauerstoff aufgenommen, von denen etwa 6 zur Bildung von Wasser und 9 zur Bildung der gasförmigen Spaltprodukte, der flüchtigen Säuren, Aldehyde usw. verbraucht werden, so daß nur 6½ Atome O zur Bildung im Film verbleibender Oxydationsprodukte dienen. Von Spaltprodukten wurden außer den bereits genannten noch Propionsäure und Azelainsäure nachgewiesen und ein Säuregemisch, das wahrscheinlich aus Capron-, Capryl- und Pelargonsäure bestand.

Über den Verlauf der Reaktion steht heute fest, daß die von Fahrion² zuerst geäußerte Ansicht, daß zunächst Peroxyde entstehen, richtig ist. Dagegen tritt nach Marcusson³ eine Umlagerung dieser primär gebildeten Peroxyde zu Ketooxysäuren nicht (oder höchstens als geringfügige Nebenreaktion) ein. Er nimmt an, daß zwischen zwei Moleküle Fettsäure zwei Moleküle Sauerstoff treten, von denen zunächst je ein Atom, indem es vierwertig wird, die Brückenbildung zwischen den Fettsäuren an Stelle der Doppelbindung übernimmt, während das andere peroxydartig gebunden ist:



Die peroxydartig gebundenen beiden Sauerstoffatome werden dann abgespalten und verursachen in statu nascendi die tiefgreifenden Oxydationsprozesse, während ein Dioxanring zurückbleibt.

Eine eigentliche Polymerisation, also eine Ringbildung durch Aufrichten von Doppelbindungen ohne Dazwischentreten von Sauerstoff, tritt nach Eibner nicht ein, der die Bildung der hochmolekularen Verbindungen als eine „Autoxypolymerisation“ bezeichnet⁴.

Sehr früh erkannte man schon, daß der Leinölfilm (das Linoxyn) Wasser aufzunehmen vermag. Nach Eibner dürften die Unstetigkeiten der sog. Weger-Kurve, d. h. der Gewichtsvermehrung-Zeit-Kurve, darauf beruhen, daß die im Film jeweils verbleibende Wassermenge von der wechselnden Luftfeuchtigkeit abhängig ist. Nach H. Wolff⁵ treten aber auch in einer Atmosphäre mit konstanter Luftfeuchtigkeit solche Unstetigkeiten auf, diese dürften daher mindestens teilweise dadurch zustande kommen, daß bei den komplizierten Auf- und Abbaureaktionen bald die einen, bald die anderen schneller verlaufen und abklingen.

Die Quellung des Leinölfilms durch Aufnahme von Wasser oder organischen Flüssigkeiten zeigt nach Schlick⁶ den Kolloidcharakter des Leinölfilms.

¹ d'Ans: Chem. Umschau Fette, Öle Wachse, Harze **34**, 296 (1927); **35**, 142 (1928); **36**, 177 (1929).

² Fahrion: Chem.-Ztg. **28**, 1196 (1904).

³ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **38**, 780 (1925).

⁴ Eibner: Das Öltrocknen. Berlin: Allgemeiner Industrie-Verlag 1930.

⁵ H. Wolff: siehe Seeligmann-Zieke: Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, 4. Aufl., S. 146. Berlin 1930.

⁶ Schlick: Farben-Ztg. **23**, 1438, 1511 (1922).

Für diese Auffassung spricht auch die von F. Fritz¹ beobachtete und von Eibner bestätigte spontane Wiederverflüssigung von Linoxyn, das unter Licht- und Luftabschluß aufbewahrt wird. Nach H. Wolff² zeigte Holzölfilm die gleiche Erscheinung, der von Luft und Licht abgeschlossene Holzölfilm schied nach längerer Zeit eine flüssige Phase aus, die sich als fast unverändertes Holzöl erwies. Diese spontane Verflüssigung des Films ist als eine für viele Kolloidsysteme charakteristische „Synärese“ anzusehen.

Slansky³ hat als erster ausgesprochen, daß die Filmbildung bei trocknenden fetten Ölen überhaupt nicht auf einer chemischen Reaktion beruht, sondern auf Bildung einer kolloiden Lösung der Reaktionsprodukte, die bei der Verfestigung des Films dann vom Sol- in den Gelzustand übergeht. Der kolloide Prozeß wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Durch Zusatz von Linol- oder Linolensäure wird die Oxydation, durch Ölsäure die Gelbildung beschleunigt.

A. V. Bloms⁴ Vorstellung vom Trockenprozeß geht von ganz anderen Gesichtspunkten aus, die erklären lassen, weshalb der Gesamtverlauf der Trocknung in so hohem Maße von der Schichtdicke abhängig ist und bei etwas zu großen Schichtdicken eine reguläre Trocknung überhaupt nicht mehr stattfindet. Nach Blom befinden sich im Öl „Keime“ (z. B. hochmolekulare Verbindungen, Molekül-Aggregate usw.), die infolge des elektrokinetischen Potentials gemäß der Gibbsschen Adsorptionsgleichung an die Oberfläche wandern, sich dort zusammenlagern und schließlich eine Oberflächenhaut bilden. Der steigende Konzentrationsdruck preßt schließlich aus den dabei gebildeten Micellen die Solvathülle heraus. Reaktionsfähige Komplexe kommen einander bis zur Wirkungssphäre der Molekularattraktion nahe. Sauerstoff wird adsorbiert, und nun erst treten die chemischen Reaktionen, hervorgerufen durch den adsorbierten Sauerstoff, mehr und mehr in den Vordergrund. Es findet so eine schichtenweise Verfestigung nach dem Inneren der Ölhaut zu statt, deren Trockenvermögen in einem bestimmten Abstand von der Oberfläche erlischt. Eine Gelbildung findet nach Blom höchstens in untergeordnetem Maße statt.

Der Trockenprozeß des Holzöls verläuft wahrscheinlich grundsätzlich ebenso wie der des Leinöls. Nach Scheiber⁵ sind die beim Leinöl- und Holzöltrocknen auftretenden Unterschiede darauf zurückzuführen, daß das Holzöl konjugierte Doppelbindungen enthält. Z. B. war unter bestimmten Bedingungen die Verfilmung des Holzöls nahezu vollzogen, als erst Sauerstoffaufnahme in größerem Ausmaße begann. Dennoch scheinen diese Unterschiede mehr quantitativer Natur zu sein, denn nach Eibner und Roßmann⁶ findet bei dünnen Aufstrichen von Holzöl schon in der ersten Zeit bis zur Hautbildung starke Sauerstoffaufnahme statt. Allerdings ist zunächst die Bildung von Spaltprodukten, insbesondere von Kohlendioxyd, geringer als beim Leinöl, und der oxydative Abbau nimmt größeren Umfang erst

¹ F. Fritz: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **27**, 173 (1920).

² H. Wolff: ebenda **31**, 98 (1924).

³ Slansky: Ztschr. angew. Chem. **34**, 533 (1921); **35**, 389 (1922).

⁴ A. V. Blom: Korrosion und Metallschutz **3**, 123 (1927); Ztschr. angew. Chem. **40**, 146 (1927).

⁵ Scheiber: Farbe u. Lack **1928**, 518.

⁶ Eibner u. Roßmann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**, 248 (1928).

nach der Verfestigung an, um schließlich, allerdings erst nach sehr langen Zeiten, ebenso ausgiebig zu werden wie beim Leinölfilm.

Eibner meint, daß die Bildung von Dioxanringen beim Holzöl noch wahrscheinlicher sei als beim Leinöl und daß das Holzöl in höherem Grade als Leinöl zur Polymerisation neige, die aber auch hier im wesentlichen eine „Autoxypolymerisation“ sei. Nach H. Wolff¹ ist der Unterschied des Leinöl- und Holzöltrocknens wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß kolloidchemische Veränderungen beim Holzöl im Verhältnis zur Oxydation schnell verlaufen, während beim Leinöl die Oxydationsgeschwindigkeit größer ist. Das Verbleiben von erheblichen Mengen unveränderten Öles, das bei der Synärese austreten konnte, in einem von Licht und Luft abgeschlossenen Holzölfilm (s. o.) zeigt, daß die chemische Veränderung des Öles nach erfolgtem Festwerden weit geringer ist als beim Leinöl.

Von einer völligen Aufklärung des Trockenprozesses, der zweifellos auch von den atmosphärischen Bedingungen, besonders von der Temperatur in seinem Verlauf beeinflußt wird, sind wir jedenfalls noch weit entfernt. So ist z. B. die Frage der Anhydridbildung der abgespaltenen Fettsäuren und sauren Spaltprodukte, die Bildung innerer Ester bei Oxyssäuren noch sehr wenig bearbeitet. Auch ob die α -Elaeostearinsäure sich beim Trocknen zunächst zur β -Säure umlagert, wie Marcusson² annahm, ist noch nicht sicher entschieden.

Über den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf den Trocknungsverlauf sind verschiedene und zum Teil einander widersprechende Angaben gemacht worden. Vielfach wird behauptet, daß mit steigender Luftfeuchtigkeit die Trocknung mehr und mehr gehemmt wird. Nach eingehenden Untersuchungen von H. Wolff³ sind aber die Verhältnisse, wenigstens bei Leinölfirnissen, sehr verwickelt und in hohem Maße auch von der Art des verwendeten Trockenstoffes abhängig. Kobaltfirnisse zeigten z. B. bei Zimmertemperatur bei 35 % relativer Feuchtigkeit eine auffallend längere Trockenzeit als bei 15 % oder 55 % Feuchtigkeit. Bei Manganfirnissen beschleunigt im Gebiete niedriger Luftfeuchtigkeit eine Steigerung der letzteren die Trocknung. Steigt die Feuchtigkeit aber weiter an, so findet zwischen 55 und 75 % Feuchtigkeit plötzlich eine ungemein starke Hemmung der Trocknung statt, deren Ausmaß aber wiederum abhängig ist von der organischen Komponente des verwendeten Mangantrockners.

Freie Fettsäuren können, wie erwähnt, je nach ihrer Natur entweder die Oxydation beschleunigen oder auch ohne Oxydationsbeschleunigung durch Beschleunigung der Gelbildung das Öl rascher fest werden lassen. Daß auch Anhydride von mehrfach ungesättigten Fettsäuren in dünner Schicht zu trocknen vermögen, wurde von Holde und Tacke⁴ an den Anhydriden der Leinölfettsäuren nachgewiesen.

Leinöl kann nach H. Wolff⁵ in einer feuchten SO_2 - oder CO_2 -Atmosphäre zu weichen, stark klebenden Filmen trocknen. Jedoch waren die Versuche

¹ H. Wolff: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**, 313 (1928).

² Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **33**, 231 (1920).

³ H. Wolff: Vergleichende Untersuchungen über Trockenstoffe. Berlin: VDI-Verlag 1931.

⁴ Holde u. Tacke: Chem.-Ztg. **45**, 954 (1921).

⁵ H. Wolff: Farben-Ztg. **31**, 1239 (1926).

nicht mit jedem Leinöl beliebig reproduzierbar, so daß offenbar besondere Beschaffenheit des Leinöls (Belichtung? Anoxydation?) Voraussetzung für diesen Vorgang ist¹. Auer² will in trockener CO₂-Atmosphäre und im Vakuum völlig trockene Filme aus Leinöl erhalten haben und gründete darauf eine neue Theorie der Trocknung durch Gaskoagulation. Schmalfuß und Werner³ konnten die Auerschen Versuche aber nicht reproduzieren. Scheifele⁴ endlich nimmt für die (so verschiedenen) Vorgänge des Trocknens und der Wärmeverdickung als einheitliche Ursache die an Doppelbindungen bestehenden Kraftfelder an.

δ) Wärmeverdickung trocknender fetter Öle.

(Neubearbeitet von H. Wolff.)

Streng von dem Vorgang der Trocknung muß die Verdickung unterschieden werden, die trocknende Öle bei starker Wärmezufuhr erfahren. Erhitzt man Leinöl unter Luftabschluß oder auch nur, ohne besonders Luft zuzuführen, auf Temperaturen von 250–300°, so nimmt die Viscosität allmählich zu. Dabei sinkt die Jodzahl und noch schneller die Hexabromidzahl, während der Brechungsindex ansteigt. Schließlich erhält man sehr zähe fadenspinnde Öle, sog. Standöle. Mit steigender Viscosität nimmt auch die Fluorescenz der Öle zu.

Holzöl verhält sich ganz ähnlich, nur daß hier die Verdickung bei Erhitzung ungemein schneller verläuft und daß schließlich das ganze Öl gallertartig erstarrt. Bei 300° tritt dieses Gelatinieren bereits nach 10–15 min ein. Die Jodzahl sinkt beim Erhitzen wie beim Leinöl, dagegen sinkt beim Holzöl beim Erhitzen im Gegensatz zum Leinöl auch der Brechungsindex.

Die Vorgänge bei der Ölverdickung (Standölbereitung) sind ebensowenig wie diejenigen beim Trocknen vollständig geklärt. Sicher ist die ursprüngliche Anschauung, daß die Öle beim Verdicken polymerisiert würden und ein festes Polymerisationsprodukt liefern, unrichtig, da gelatinierte Holzöle unmittelbar nach erfolgter Gelatinierung noch sehr erhebliche Mengen unveränderten Öles enthalten⁵.

Dieser Befund wurde später von Marcusson bestätigt und dahin erweitert, daß der von Marcusson gewonnene ätherlösliche Anteil der Holzölgelatine sich durch Aceton in zwei Phasen, eine unlösliche dickflüssige und eine acetonlösliche dünnflüssige trennen ließ. Die dickflüssige Phase ging beim Stehen spontan in eine feste unlösliche Masse über⁶.

Wolff und Cohen fanden dann weiter, daß die Jodzahl sich beim Erhitzen der trocknenden Öle bedeutend schneller ändert als die Viscosität und letztere erst dann stark anzusteigen beginnt, wenn die Jodzahl schon fast ihren minimalen Wert erreicht hat⁷. Sie schließen daraus, daß die

¹ H. Wolff: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **34**, 205 (1927).

² Auer: Farben-Ztg. **31**, 1239 (1926); Kolloid-Ztschr. **40**, 334 (1926); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **33**, 216 (1926).

³ Schmalfuß u. Werner: Kolloid-Ztschr. **49**, 323 (1929); s. auch Slansky: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **34**, 148 (1927).

⁴ Scheifele: Ztschr. angew. Chem. **42**, 787 (1929).

⁵ H. Wolff: Farben-Ztg. **17**, 1171 (1911).

⁶ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **33**, 232 (1920).

⁷ H. Wolff: ebenda **37**, 729 (1924).

Verdrückung sicher nicht eine unmittelbare Folge der chemischen Veränderungen ist, sondern höchstens eine mittelbare, insofern, als durch diese chemischen Veränderungen kolloide Systeme entstehen, deren Verdrückung dann rein kolloidchemisch erfolgt. Bei einem Versuch, durch Mol.-Gew.-Bestimmungen (die allerdings bei so hochmolekularen Stoffen sehr kritisch zu betrachten sind) das mögliche Ausmaß einer Polymerisation zu erfassen, erhielten sie nach der Methode von Rast bei den aus Standölen gewonnenen Fettsäuren einfache Mol.-Gew. und halten es nicht für ausgeschlossen, daß die gesamte Reaktion bis auf eine vielleicht ganz minimale Polymerisation nur kolloidchemisch zu erklären ist. Die Abnahme der Jodzähl könnte sich ebenfalls kolloidchemisch erklären lassen, ähnlich wie nach Harries und Nagel¹ die Hydrolysierbarkeit von Schellack ohne chemische Veränderung ausschließlich durch kolloidchemische Vorgänge nahezu völlig aufgehoben werden kann.

Marcusson² und Grün³ konnten die Mol.-Gew. von Wolff und Cohen allerdings nicht bestätigen. Bauer glaubt, daß hier höchstens eine Depolymerisation bei der Bestimmung vorliegen könne⁴. Dagegen haben J. S. Long und G. Wentz⁵ bei dem sicher weniger ausgeprägt kolloiden Leinölstandöl gefunden, daß beim Erhitzen in Stickstoffatmosphäre das Mol.-Gew. nur wenig stieg, aber sehr stark, wenn 10 % freie Säure zugegen waren.

Über den kolloiden Zustand der Standöle wissen wir noch nichts Näheres, ja es bestehen zwischen den Ergebnissen verschiedener Forscher noch kaum erklärbare Unterschiede. Freundlich und Albu⁶ stellten bei Leinölstandölen rein viscoses Fließen fest, was, wenn auch nicht unbedingt, gegen das Vorliegen eines kolloiddispersen Systems spricht. Auch auf optischem Wege konnten Freundlich und Albu weder durch Ultramikroskopie noch durch Messung der Polarisierung abgelenkter Strahlen, einen Hinweis auf kolloiddisperse Phasen erhalten. Im Gegensatz dazu stellten Wo. Ostwald, O. Trakes und R. Köhler⁷ bei Leinölstandölen ausgesprochene Strukturviscosität fest, die auf ein kolloiddisperses System schließen läßt.

Auch über die chemischen Vorgänge der Standölbildung ist noch wenig bekannt. Zahlreiche Theorien wurden aufgestellt, jedoch entweder gar nicht oder nur unzureichend experimentell begründet. Fonrobert und Pallauf⁸ nehmen bei der Holzölverdrückung eine innere Polymerisation der Elaeostearinsäure an unter Bildung zwei- oder mehrbasischer Säuren, die einer

¹ Harries u. Nagel: Kolloid-Ztschr. **33**, 247 (1923).

² Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **38**, 148 (1925).

³ Grün u. Wittka: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **45**, 375 (1925).

⁴ Bauer u. Hugel: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **32**, 15 (1925); Bauer: Die trocknenden Öle, S. 200. Stuttgart 1928.

⁵ J. S. Long u. G. Wentz: Ind. engin. Chem. **17**, 905 (1925); **18**, 1245 (1926); s. auch Long u. Arner: ebenda **18**, 1252 (1926); Long: Paint, Oil and Chem. Review **88**, Nr. 12, 12 (1929); ref. Farben-Ztg. **35**, 442 (1930); R. S. Morrell u. S. Marks: J. Oil Colour Chemists' Ass. **13**, Nr. 117, 84 (1930); ref. Farben-Ztg. **35**, 2283 (1930).

⁶ Freundlich u. Albu: Ztschr. angew. Chem. **44**, 56 (1931).

⁷ Wo. Ostwald, O. Trakes u. R. Köhler: Kolloid-Ztschr. **46**, 136 (1928).

⁸ Fonrobert u. Pallauf: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **33**, 41 (1926).

Umesterung und extramolekularen Polymerisation unter Bildung hochmolekularer Komplexe unterliegen. Nagel und Größ¹ studierten den Reaktionsverlauf beim Erhitzen am Methylester der Elaeostearinsäure und kamen zu dem Schluß, daß sich eine dimere Verbindung bilde. Beim Holzöl nehmen sie gleichfalls Bildung einer dimeren Verbindung an; das Gelatinieren erfolge, wenn etwa 60 % des Öles in das dimere Produkt übergeführt seien. Nach J. Scheiber² ist auch Kondensation beim Erhitzen der trocknenden Öle möglich, worauf schon Long und Wentz (a. a. O.) hingewiesen hatten. Beim Leinöl sollen die Doppelbindungen beim Erhitzen wandern und dadurch Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen zustande kommen, das Öl also „holzölarig“ werden.

Auf andere Weise als durch Mol.-Gew.-Bestimmungen, die bei so hochmolekularen, mindestens „kolloidverdächtigen“ Stoffen unsicher sind, versuchten Bauer und Eibner Einblick in die chemischen Vorgänge zu erhalten. Bauer³ erhitze α - und β -Elaeostearinsäure auf 200°. Bei der α -Säure bildeten sich erhebliche Mengen flüchtiger Produkte (nach 4 h 4 %, nach 20 h 10 %), während bei der β -Säure nach 20 h das Gewicht nur um 3 % abgenommen hatte. Die erhitze α -Säure hatte in Benzol das Mol.-Gew. 986, in Campher 485, die β -Säure entsprechend 4600 bzw. 2258. Bauer reduzierte nun katalytisch die beiden erhitzten Säuren und fand bei der α -Säure nur Stearinsäure als Reaktionsprodukt, während bei der β -Säure noch hochmolekulare Verbindungen neben Stearinsäure auftraten. Eibner und Miller⁴ reduzierten Leinölstandöle, die aus demselben Öl durch verschieden langes Erhitzen auf verschiedene Temperaturen erhalten wurden, und fanden, daß die Reduzierbarkeit zu Stearinsäure mit steigender Temperatur und Erhitzungsdauer bei der Standölbildung sinkt. Bei dem am stärksten eingedickten Öl waren noch 50 % des Standöles zu Stearinsäure reduzierbar. Danach würden also auch in dem viscosesten Leinölstandöl höchstens 50 % eigentlicher (carbocyclischer) Polymerisationsprodukte sein können.

Die Versuche von Bauer an der α -Elaeostearinsäure hatten eine beträchtliche Gewichtsverminderung, wahrscheinlich infolge Cracking, ergeben. Ähnliches tritt auch beim Erhitzen von Leinöl ein, da stets geringe Mengen flüchtiger Produkte gebildet werden. Außerdem findet je nach den Erhitzungsbedingungen Abspaltung freier (anscheinend niedrigmolekularer) Fettsäuren statt, die die Säurezahl des Öles bedeutend erhöhen. Säurezahlen von 20 und mehr sind bei derartig erhitzten Ölen durchaus nicht selten. Beim Holzöl steigt die Säurezahl dagegen nicht oder höchstens ganz unbedeutend. Ob eine Spaltung überhaupt nicht eintritt oder die abgespaltenen Säuren nur sehr leicht anhydriert werden, ist noch nicht entschieden.

Die beim Leinölstandöl vorhandenen freien Säuren sind aber für den Ablauf der Reaktion von großer Bedeutung. Sorgt man nämlich (z. B. durch Evakuieren) für die Entfernung der freien Säuren beim Kochen von Leinöl zu Leinölstandöl, so erfolgt die Verdickung viel schneller und führt

¹ Nagel u. Größ: Ztschr. angew. Chem. **39**, 10 (1926).

² J. Scheiber: Farbe u. Lack **1929**, 585.

³ Bauer, Herberts u. Hugel, nach Bauer: Die trocknenden Öle, S. 205. Stuttgart 1928.

⁴ Eibner u. Miller, nach Eibner: Das Öltrocknen, S. 112. Berlin 1930.

schließlich zu einer ganz ähnlichen Gallerte wie sie beim Erhitzen von Holzöl entsteht. Auch in der Praxis kommt gelegentlich eine solche Gelatinierung von Leinölstandöl vor. Ob die freien Säuren dabei einen Einfluß auf den Ablauf der chemischen Reaktionen haben, etwa die Verschiebung der Doppelbindungen im Sinne Scheibers (s. o.) verhindern, oder ob das normale Ausbleiben der Gelatinierung nur eine Folge der großen Dispergierfähigkeit der freien Fettsäuren ist, muß dahingestellt bleiben. Jedenfalls kann auch beim Holzöl durch Anwesenheit (Zusatz) freier Fettsäuren oder Harzsäuren das Gelatinieren beim Standölkochen verzögert werden.

Ob beim Erhitzen des Holzöls die α -Elaeostearinsäure eine Umlagerung in die stabilere β -Form erfährt, ist noch nicht entschieden. Man will dies daraus schließen, daß der Brechungsindex des Holzöls (und der Elaeostearinsäure) beim Verdicken des Öles im Gegensatz zu anderen Ölen sinkt. Man könnte aber ebensogut annehmen, daß bei einer Polymerisation durch Verschwinden von in Konjugation stehenden Doppelbindungen die Exaltation der Molekularrefraktion aufgehoben wird, die konjugierte Doppelbindungen sehr oft zeigen.

Die Gelatinierung und Verdickung von Holzöl kann nicht nur durch Erhitzen hervorgerufen werden, sondern auch durch Einwirkung von Metallsalzen, wie Eisenchlorid¹, Zinnchlorid², von Halogenen, besonders Jod³, auch schon durch Einwirkung wässriger Salzsäure⁴. Umgekehrt konnten Nagel und Grüß (a. a. O.) ein gerade gelatinisiertes Holzöl durch Einwirkung von 10%iger ätherischer Salzsäure wieder verflüssigen. H. Wolff (a. a. O.) zeigte, daß die Viscositätssteigerung bei Einwirkung von Salzsäure genau so verläuft wie die Hitzeverdickung, daß jedoch die Jodzahl nur eine geringe Senkung erfährt.

Mit diesem Festwerden durch Viscositätssteigerung ist nicht zu verwechseln das Festwerden des Holzöles durch Einwirkung aktinischen Lichtes. Schon die äußere Erscheinung des durch Lichtwirkung fest gewordenen Öles ist eine ganz andere. Statt der beim Erhitzen usw. entstehenden Gallerte stellt das Umwandlungsprodukt eine weiße, undurchsichtige krystallinische Masse dar. Die krystallinische Ausscheidung, die bei 32° schmilzt⁵, besteht nach Marcusson⁶ aus unverändertem Öl und β -Elaeostearin (Schmelzpunkt 61/62°), das in kaltem Aceton unlöslich ist. Nach den derzeitigen Anschauungen steht die α -Modifikation zur β -Modifikation im Verhältnis einer Cis- zur Trans-Form (vgl. S. 625 u. 630, Fußn. 2).

Eine Polymerisation oder eine Umwandlung in ein Produkt, wie es bei der Hitzeverdickung, der Einwirkung von Halogenen usw. entsteht, erfolgt bei reiner Lichtwirkung nicht, es sei denn, daß es sich um sehr kurzwellige Strahlen (Quecksilberdampflicht) handelt. Auch kleine Mengen Schwefel

¹ Marcusson: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **45**, 162 (1925).

² Scheiber: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**, 141 (1928).

³ McIlhiney: Ind. engin. Chem. **4**, 496 (1912); Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **33**, 235 (1920).

⁴ H. Wolff: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **33**, 70 (1926).

⁵ R. S. Morrell: Journ. chem. Soc. London **101**, 2082 (1912); Genthe: Farben-Ztg. **13**, 212 (1907).

⁶ Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **35**, 543 (1922); Ztschr. Öl-Fettind. **43**, 162 (1923).

scheinen sowohl eine Umlagerung im Sinne der Lichtwirkung wie auch der Wärmeverdickung zu bewirken¹.

Eine Umwandlung in die β -Form tritt auch ein, wenn der Äthyl- oder Methylester der α -Elaeostearinsäure (im Vakuum) destilliert wird, ebenso beim Entbromen von α -Elaeostearinsäure-tetrabromid² mit Zinkstaub.

4. Phosphatide (Lecithine, Kephaline usw.)³.

(Bearbeitet von Bruno Rewald.)

Vorkommen. In der Natur findet man vielfach, vergesellschaftet mit den Fetten, eine „Phosphatide“ genannte Gruppe von Triglyceriden, die neben Glycerin und Fettsäuren (Stearin-, Palmitin-, Ölsäure usw.) eine Phosphorsäurekomponente sowie noch stets eine organische Base, meistens Cholin (Lecithine), zuweilen aber auch Colamin (Kephaline), enthalten. Wahrscheinlich kommen noch andere, bisher noch nicht bekannte oder näher charakterisierte Basen in diesen Triglyceriden vor.

Die Phosphatide sind primäre Bestandteile aller Zellen und finden sich in größeren Mengen in der Gehirn- und Nervensubstanz, im Eidotter (*η λευκιδος*), auch in Fischeiern (Rogen) und einigen Pflanzensamen. Aus diesen Substanzen lassen sich die Phosphatide auch am vorteilhaftesten rein darstellen. Gehalt einiger wichtiger Naturstoffe an Phosphatiden s. Tabelle 151.

Tabelle 151. Phosphatidgehalt tierischer und pflanzlicher Produkte.

	Stoff	Phosphatid %	Stoff	Phosphatid %	Stoff	Phosphatid %
Tierische Produkte	Frischeigelnb	8—10	Leber (Hund) .	1,65—2,89	Lunge (Hund) . .	1,48—1,64
	Trockeneigelnb (Konserve)	16—18	„ (Schwein)	3,36	„ (Rind) . .	1,67
			„ (Rind) .	3,55	Kuhmilch	0,01—0,06
	Gehirn (Hund)	5,00—6,15	Muskel (Kaninchen)	0,69	Butter	1,2—1,4
	„ (Rind)	6,09	Muskel (Hund)	0,51—1,43	Rinderfett . . .	Spuren
	Niere (Hund)	1,01—3,22	„ (Rind) .	1,92	Hammelfett . . .	Spuren
	„ (Rind) .	2,21	Herz (Hund) .	2,06—2,59	Schweinefett . .	Spuren
	Milz (Hund) .	2,04—2,34	„ (Rind) .	2,02		
Pflanzliche Produkte	„ (Rind) .	2,29	Knochenmark	4,57—5,08		
	Lupinen, gelb	1,64	Sojabohnen .	1,64—2,0	Baumwollsamens .	0,94
	Lupinen, blau	2,19	Bohnen, weiß	0,81	Cacaobohnen . .	0,07—0,25
	Wicken . .	1,09	Roggen . . .	0,57	Ölkuchen	0,20—0,49
	Erbsen . . .	1,05	Weizen . . .	0,43		
	Linsen . . .	1,03	Gerste . . .	0,47		

Konstitution. Nachdem früher schon durch die Spaltung mittels Alkali aus den Phosphatiden stets drei Komponenten: Glycerinphosphorsäure, Fett-

¹ Gardner in Gardner-Scheifele: Untersuchungsmethoden, S. 453. Berlin 1928.

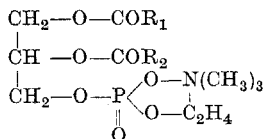
² Bauer u. Herberts, nach Bauer: Die trocknenden Öle, S. 115. Stuttgart 1928.

³ Allgemeine Literatur: Ivar Bang: Chemie und Biochemie der Lipide. Wiesbaden 1911; MacLean: Lecithin and allied substances. London 1927; Rewald in Ubbelohde: Handbuch, 2. Aufl., Bd. 1. S. 243f. 1929; H. Thierfelder u. E. Klenk: Die Chemie der Cerebroside und Phosphatide. Berlin 1930.

säuren und Basen (Cholin und Colamin) isoliert worden waren¹ und Willstätter und Lüddecke² die optische Aktivität der Glycerinphosphorsäure nachgewiesen hatten, wurde die schon früher von Hundeshagen³ bis zu einem isomeren Lecithin bewirkte Synthese des Lecithins von Grün und Limpächer⁴ bis zum normalen gesättigten Lecithin durchgeführt. Die Darstellung erfolgte durch Erhitzen von α , β - bzw. α , α' -Distearin mit Phosphorsäure-anhydrid (im mol. Verhältnis) im Kohlensäurestrom und Einrühren von trockenem Cholinbicarbonat in die klare Schmelze, wobei neben Lecithin Cholinphosphorsäure entsteht, die durch ihre Schwerlöslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (z. B. Petroläther) vom Lecithin getrennt wird. Reines Lecithin erhält man durch Umkrystallisieren aus Alkohol bei -20° .

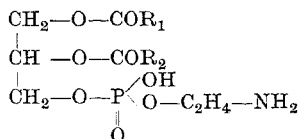
Geht man bei der Synthese anstatt vom Cholin von Colamin — in Form des Carbonats — aus, so erhält man in analoger Weise an Stelle von Lecithin das ihm nahe verwandte Kephalin.

Nach dem Abbau und der Synthese und der Spaltung natürlicher Phosphatide läßt sich deren Formel wie folgt aufstellen:

 α -Lecithin

I

(Verschiedene Fettsäurereste, in der Natur überwiegend, $R_1 = R_2$ nur bei synthetischen Produkten)

 α -Kephalin

II

(Statt Cholin wie bei I ist hier Colamin die Base)

Die synthetischen Phosphatide konnten bisher nur mit gesättigten Fettsäuren erhalten werden; die natürlich vorkommenden weisen aber stets auch ungesättigte, zum Teil (Eilecithin) auch niedere gesättigte Säuren⁵ mit auf. Die vollkommene Synthese eines natürlich vorkommenden Phosphatids ist daher bislang noch nicht gelungen. Außer den in Formel I dargestellten α -Lecithinen wurden neuerdings aus Sojabohnen und Menschenhirn auch β -Lecithine isoliert⁶, die sich von den α -Verbindungen durch größere Löslichkeit ihrer CdCl_2 -Doppelsalze in warmem Aceton unterscheiden. Auch β -Kephaline wurden in den Sojaphosphatiden aufgefunden⁷.

Eigenschaften. Die natürlichen Phosphatide sind im allgemeinen wachsartige — im Gegensatz zu den synthetischen weißen, gut krystallisierenden und scharf schmelzenden Phosphatiden — nicht krystallisierende gelbe bis braune Stoffe. Diese quellen, wie die künstlichen Phosphatide,

¹ Gobley: Compt. rend. Acad. Sciences **21**, 766 (1845); **22**, 464 (1846); **23**, 654 (1847); Strecker: Liebigs Ann. **123**, 353 (1862); **148**, 47 (1868), schloß zuerst aus dem Spaltungsabbau des Lecithins, daß dieses ein Cholinester von Diglycerid-phosphorsäure sein müsse.

² Willstätter u. Lüddecke: Ber. **37**, 3753 (1904).

³ Hundeshagen: Journ. prakt. Chem. [2] **28**, 219 (1883).

⁴ Grün u. Limpächer: Ber. **59**, 1350 (1926); **60**, 147, 151 (1927); s. auch die früheren Vorarbeiten zur gleichen Frage von A. Grün u. F. Kade: Ber. **45**, 3367 (1912).

⁵ Paal u. Oehme: Ber. **46**, 1297 (1913).

⁶ B. Suzuki u. Y. Yokoyama: Proc. Imp. Acad. Tokyo **6**, 341 (1930); Yokoyama u. Suzuki: ebenda **7**, 12 (1931); **8**, 183, 358, 361 (1932).

⁷ Suzuki u. U. Nishimoto: ebenda **6**, 262 (1930).

außerordentlich leicht schleimig in Wasser auf. In der Kälte langsam, beim Erhitzen schneller, geben alle Phosphatide kolloide Lösungen mit Wasser, die lange Zeit (wenn nicht bakterielle Zersetzung eintritt, eigentlich unbegrenzt) haltbar sind. In Fetten und Ölen sind Phosphatide häufig schon in der Kälte, stets aber in der Wärme in jedem Verhältnis löslich. Aus den warmen Lösungen scheiden sich die Phosphatide beim Erkalten größtenteils wieder ab. Mit Mineralölen sind sie dagegen in jedem Verhältnis mischbar, auch in der Kälte. Auf Grund dieser Eigenschaften lassen sich die Phosphatide leicht zur Herstellung von Mischungen von Ölen und Fetten mit Wasser benutzen.

Die wässrigen Lösungen werden schon durch geringe Mengen organischer oder anorganischer Säuren ausgeflockt. Mit Alkalien tritt Verseifung ein, die jedoch erst durch längeres Erhitzen, manchmal unter Druck, quantitativ verläuft. Wässrige Lösungen haben die Eigenschaft, andere Krystalloide, besonders Zuckerarten, sehr fest zu halten und mit diesen scheinbare Verbindungen einzugehen. Derartige Phosphatid-Zuckerverbindungen werden auch natürlich angetroffen, z. B. die Jecorine, die sich in der Leber befinden. Bei der Darstellung von Phosphatiden aus Pflanzen gelingt es nur unter ganz besonderen Verhältnissen, die Verbindung Zucker-Phosphatid überhaupt zu trennen. Die Mengen Zucker, die so gebunden werden können, betragen oft bis zu 20 %. Fast immer handelt es sich um Polysaccharide, jedoch sollen gelegentlich auch Glucose und Galaktose beobachtet worden sein. Eine besondere Eigentümlichkeit dieser Zucker-Phosphatide ist ihre vollkommene Löslichkeit in Äther und Benzol.

Alle natürlichen Phosphatide sind in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln meistens schon in der Kälte, leicht aber in der Wärme löslich. Eine Ausnahme machen insbesondere Essigester, der nur in der Wärme löst, und Aceton, das warm wenig, kalt aber fast gar nicht löst. Ist jedoch die Fettkomponente sehr groß gegenüber dem Phosphatid, so treten Gemische von Fett, Phosphatid, Aceton auf, wobei das Phosphatid sehr erheblich mit in Lösung geht. Erst weitere Umfällung mit großem Überschuß an Aceton bewirkt dann die Fällung. Die Gruppe der Lecithine — mit der Base Cholin im Molekül — ist in Alkohol leicht löslich¹, die Gruppe der Kephaline — mit Colamin — dagegen schwer- oder unlöslich in diesem Lösungsmittel. Diese besonderen Eigentümlichkeiten gegenüber dem Aceton und Essigester können dazu benutzt werden, die Phosphatide von den Begleitstoffen, insbesondere den Fetten, zu trennen. Erwärmt man z. B. ein Gemisch natürlicher Fette und Phosphatide mit Aceton, kühlt dann bis auf -20°C ab, so scheiden sich hieraus die Phosphatide fast quantitativ aus, während das Fett im Aceton gelöst bleibt und dann leicht abgetrennt werden kann.

Mit Schwermetallsalzen, besonders Platinchlorid, Cadmiumchlorid usw., fallen die Phosphatide aus. Es gelingt jedoch nicht, aus diesen Produkten das reine Phosphatid wieder zu isolieren.

¹ E. Schulze und E. Steiger zeigten, daß das Lecithin der Pflanzensamen mit Äther nur zum Teil in Lösung geht, daß aber der ungelöst gebliebene Rest sich durch heißen Alkohol (etwa 60°) extrahieren läßt, was auf Zersetzung einer lockeren Molekülverbindung des Lecithins durch den Alkohol zurückgeführt wird: Ztschr. physiol. Chemie 13, 365 (1889); s. auch Ber. 24, 71 (1891). Der alkoholische Extrakt war in Äther klar löslich und wurde von mitgelösten Verunreinigungen durch Ausschütteln mit Wasser gereinigt.

Technische Darstellung. Für die Darstellung tierischen Lecithins eignet sich am besten Eigelb, für Kephalin Gehirn. Pflanzliche Phosphatide lassen sich am einfachsten in größeren Mengen aus Samen der Hülsenfrüchte, in erster Linie Sojabohnen, aber auch aus Erbsen und Lupinen, gut darstellen.

Die Phosphatide sind in den Naturstoffen anscheinend immer in zwei verschiedenen Bindungsformen vorhanden: Einmal nur vergesellschaftet mit den Fetten, so daß man bei der Extraktion der letzteren mittels Äther, Benzol, Benzin usw. die Phosphatide mit erhält. Aus dem Extrakt kann das Phosphatid mittels Aceton bei scharfer Unterkühlung isoliert werden. Der weitaus größte Teil der Phosphatide ist aber in den Naturstoffen, z. B. Gehirn, Eigelb, Hülsenfrüchten, in einer Art „Bindung“ vorhanden derart, daß sich sog. „Lecithinalbumine“ finden, d. h. Eiweiß-Lecithinverbindungen, die sich durch einen hohen Gehalt an Phosphorlipoiden auszeichnen. Aus diesen Lecithinalbuminen läßt sich das Phosphatid nur durch Behandlung mit Alkohol in der Wärme abtrennen, am besten unter Zusatz anderer Lösungsmittel, z. B. Benzol, da beim Vorhandensein von Kephallinen sonst nicht alles in Lösung geht. Der alkoholische bzw. alkoholisch-benzolische, die Phosphatide enthaltende Extrakt muß nach dem Verjagen des Lösungsmittels bzw. des Lösungsmittelgemisches noch in Äther oder Chloroform aufgenommen werden, da durch die Alkoholbehandlung auch sehr viele andere Produkte, z. B. Kohlenhydrate, Farbstoffe u. a., mitgelöst, aber durch Äther oder Chloroform nicht mit aufgenommen werden. Aus der so erhaltenen reineren ätherischen bzw. Chloroformlösung wird nach Zusatz von überschüssigem Aceton und Eiskühlung das Phosphatid abgeschieden; evtl. muß noch einmal in Äther gelöst, mit Aceton umgefällt und im Vakuum getrocknet werden.

Bei sehr fettreichen Substanzen, z. B. Eigelb, empfiehlt es sich, zuerst kalt mit einem Fettlösungsmittel, z. B. Aceton, zu behandeln. Hierdurch wird neben den Hauptanteilen an Fett gleichzeitig das Wasser entfernt, ohne daß eine besondere Trocknung voranzugehen braucht. Jedoch muß man sich bewußt sein, daß hierdurch auch stets gewisse Mengen Phosphatide mit gelöst werden. (Dies ist für quantitative Bestimmungen wichtig.) Nach dieser Vorbehandlung muß dann stets eine solche mit warmem Alkohol mit oder ohne Zusatz von anderen Lösungsmitteln, z. B. Benzol, folgen.

Nachstehend sei an zwei typischen Beispielen die Darstellung der Phosphatide näher erläutert. Das eine Mal handelt es sich um einen Vertreter aus dem Tierreich, Hühnereigelb, das andere Mal um Pflanzenphosphatide aus Sojabohnen.

1. Eigelb. 100 kg trockenes chinesisches Hühnereigelb werden so lange mit Essigester (ungefähr 500—600 kg) extrahiert, bis das Lösungsmittel fast farblos abläuft. Der erhaltene fast weiße Rückstand wird nunmehr vorsichtig, möglichst im Vakuum, getrocknet, um vom Lösungsmittel befreit zu werden. Der getrocknete Rückstand (etwa 50—60 kg) wird jetzt so lange mit siedendem Methylalkohol ausgezogen, bis dieser farblos erscheint. Man benötigt hierzu ungefähr eine dreimalige Extraktion mit je 75—100 l Methylalkohol. Die vereinigten Alkohol-extrakte werden vorsichtig eingedampft, zuletzt im Vakuum. Es hinterbleiben etwa 15—17 kg eines sehr hochprozentigen Lecithins. Für die meisten Zwecke ist daher eine weitere Reinigung nicht mehr erforderlich.

2. Sojabohnen. 1000 kg Sojabohnen werden mit der etwa fünffachen Menge eines Gemisches aus 20 Teilen Alkohol und 80 Teilen Benzol¹ wiederholt so lange extrahiert, bis nichts mehr von dem Lösungsmittelgemisch aufgenommen wird. Danach wird das Lösungsmittel aus dem Extrakt — zum Schluß unter Vakuum — abgedampft, wobei eine Überhitzung zu vermeiden ist (Temperatur nicht über 80°). Man erhält dann ein Sojaöl, dem die Phosphatide beigemischt sind. Nun fügt man dem noch warmen Öl etwas Wasser in feinem Strahl zu². Sofort ballen sich die Lipoide zusammen und können durch Abzentrifugieren von dem Öl getrennt

¹ H. Bollmann: D.R.P. 355569 (1921).

² H. Bollmann: D.R.P. 382912 (1921).

werden; nach Behandlung mit Wasserdampf¹ erhält man Produkte mit etwa 60 bis 70% Phosphatidgehalt. Die Ausbeute beträgt ungefähr 2 kg. Will man zu einem reineren Präparat kommen, so löst man das Rohlecithin in Äther, filtriert und fällt die Lösung unter Eiskühlung mit einem Überschuß von Aceton; jedoch sind diese ölfreien Phosphatide nicht gut haltbar und schwer vom Lösungsmittel zu befreien.

Nachweis und Bestimmung.

Die Bestimmung der Phosphatide baut sich ausschließlich auf deren Gehalt an Phosphor auf². Da dieser Gehalt durchaus charakteristisch ist, so wurde er von jeher als Maßstab für die qualitative und auch quantitative Bestimmung der Phosphatide benutzt.

Stellt man in einem Fettgemisch in einem klaren Ätherextrakt durch Veraschung Phosphor fest, so kann man mit fast absoluter Gewißheit sagen, daß Phosphatide vorhanden sind. Gibt ein solcher Extrakt mit Aceton eine Trübung, die bei Eiskühlung sich verdichtet und wachsartig ausfällt, so ist dies ein weiterer Beweis für das Vorhandensein von Phosphatiden.

Die quantitative Bestimmung der Phosphatide ist allerdings heute noch einigermaßen schwierig und vor allem ungenau, weil es eine Unzahl verschiedener Phosphatide gibt, die sich nicht auf eine einheitliche Formel bringen lassen. Wohl ist es relativ leicht, das Eigelbphosphatid, gewöhnlich schlechthin als „Lecithin“ bezeichnet, auf Grund seiner konstanten Zusammensetzung zu bestimmen. Schon bei den Kephalingen des Gehirns versagt jedoch diese Methode, noch viel mehr bei den Pflanzenphosphatiden, da diese stets einen mehr oder minder großen Gehalt an Kohlenhydraten aufweisen. Hier bleibt deshalb nichts anderes übrig, als eine hypothetische Formel für alle Phosphatide anzunehmen, z. B. eine solche mit dem Mol.-Gew. 788. Dann kann man, bei gleicher Methode und gleicher Berechnung, wenigstens immer zu vergleichbaren Werten kommen.

Zur Ermittlung des Phosphatidgehaltes zerkleinert man das Material möglichst vorsichtig. Dann extrahiert man es zuerst mit kaltem Aceton, löst den nach dem Verjagen des Lösungsmittels aus dem Extrakt verbleibenden Rückstand in absolutem Äther auf, trocknet den Äther mit Na_2SO_4 und verjagt ihn. Der Rückstand dient zur ersten P-Bestimmung.

Das mit Aceton erschöpfte Gut wird nach evtl. nochmaliger Vermahlung mit 96%igem Alkohol so lange warm extrahiert, bis nichts mehr in Lösung geht. Der Alkoholextrakt wird eingeeengt, mit Äther aufgenommen usw. Auch dieser Extrakt wird dann quantitativ auf P-Gehalt untersucht. Man kann aber natürlich auch, wenn die getrennte Feststellung des Phosphorgehaltes im Acetonextrakt und im Alkoholextrakt nicht nötig ist, zur Vereinfachung beide Extrakte vor der P-Bestimmung vereinigen.

Zur P-Bestimmung kocht man von P-reichen Extrakten 0,5–1 g, von P-ärmeren Extrakten 2–3 g im Kjeldalkolben mit einem Gemisch gleicher Teile H_2SO_4 (1,84) und HNO_3 (1,4) bis zur völligen Zerstörung der organischen Substanz³. Der P

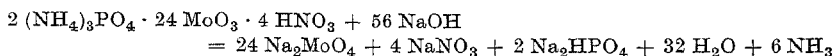
¹ Hanseatische Mühlenwerke: D.R.P. 480 480 (1925).

² F. E. Nottbohm u. F. Mayer: Chem.-Ztg. **56**, 881 (1932), wollen dadurch, daß sie neben dem Phosphorgehalt auch den Cholingehalt der Substanz bestimmen, Eigelblecithin von Sojalecithin unterscheiden: bei ersterem betrug das Verhältnis Cholin zu Phosphor etwa 7:10 bis 8:10, bei letzterem nur 2:10 bis 3:10. Nach Rewald: Chem.-Ztg. **57**, 373 (1933), könnte diese Verschiedenheit im Cholin-Phosphor-Verhältnis darauf zurückzuführen sein, daß die Sojaphosphatide verhältnismäßig mehr Colaminverbindungen (Kephalinge) enthalten; die Versuche von Nottbohm und Mayer wären aber vor weiterer Anwendung und Auswertung des Verfahrens noch an umfangreicherem Material nachzuprüfen.

³ Alb. Neumann: Ztschr. physiol. Chem. **37**, 115 (1902); Ztschr. analyt. Chem. **42**, 792 (1903).

geht hierbei in Phosphorsäure über, die man im Kolben direkt mit Ammoniummolybdat und Ammoniumnitrat in bekannter Weise fällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, sorgfältig säurefrei (gegen Lackmus) gewaschen und mit einer gemessenen (überschüssigen) Menge 0,5-n Lauge $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ h gekocht, bis kein NH_3 mehr entweicht (Prüfung mit Lackmuspapier); dann wird der Laugenüberschuß mit 0,5-n Säure gegen Phenolphthalein zurücktitriert.

Da nach Neumann gemäß der Gleichung



1 Atom P 28 Mol NaOH, d. h. 1 ccm 0,5-n NaOH 0,05544 cg P entspricht, so berechnet sich der P-Gehalt des untersuchten Extraktes, wenn die Einwaage e g, die zugesetzte Laugenmenge T ccm und die verbrauchte Säuremenge t ccm beträgt, zu $0,05544 (T - t)/e\%$. Unter der Annahme eines durchschnittlichen P-Gehaltes von 3,94 % für alle Phosphatide (entsprechend einem mittleren Mol.-Gew. von 788) ergibt sich der Phosphatidgehalt des Extraktes zu $100 \cdot \text{gef. \% P} / 3,94$ (s. Tabelle 152).

Tabelle 152. Berechnung des Phosphatidgehaltes aus dem gefundenen Phosphorgehalt.

P	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	
Phosphatid	2,54	5,08	7,62	10,15	12,69	15,23	17,76	20,30	22,84	
P	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9
Phosphatid	25,38	27,92	30,45	32,99	35,53	38,07	40,61	43,15	45,69	48,22
P	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9
Phosphatid	50,76	53,30	55,84	58,38	60,91	63,45	65,99	68,53	71,07	73,60
P	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9
Phosphatid	76,14	78,68	81,22	83,76	86,29	88,83	91,37	93,91	96,45	98,98

5. Vitamine¹.

Mit dem Sammelnamen „Vitamine“² bezeichnet man eine Gruppe eigenartiger, erst in jüngster Zeit (seit 1926) chemisch näher erforschter organischer Stoffe, welche sich in frischen Nahrungsmitteln (besonders Spinat, Mohrrüben, Tomaten, Citronen, Apfelsinen, Reis, Eiern, Milch, Butter, Lebertran) finden und deren regelmäßige Zufuhr, wenn auch nur in ganz geringen Mengen, für die ordnungsgemäße Ernährung des menschlichen und tierischen Körpers unentbehrlich ist. Ihr Fehlen in der Nahrung verursacht bestimmte „Vitaminmangelkrankheiten“ oder „Avitaminosen“, deren Erforschung und Behandlung den Ausgangspunkt für die Entdeckung der Vitamine bildete. Mangels genügender chemischer Charakterisierung teilte man die Vitamine zunächst

¹ Casimir Funk: Die Vitamine, 3. Aufl. München: J. F. Bergmann 1924; Ragnar Berg: Die Vitamine, 2. Aufl. Leipzig: S. Hirzel 1927; Abderhalden: Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Teil 9, Heft 5 (Methoden der Vitaminforschung, bearbeitet von C. Funk), Berlin u. Wien: Urban u. Schwarzenberg 1925. Neuere kurze Zusammenfassungen: E. Remy: Ztrbl. ges. Hygiene u. Grenzgeb. 19 (1929), durch Pharmaz. Ber. 4, 175 (1929); H. Willstaedt: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27, 166 (1930); B. Bardach: Chem.-Ztg. 54, 289 (1930); P. Karrer: Vjschr. naturforsch. Ges. Zürich 77, 83 (1932); J. C. Drummond: Journ. Roy. Soc. Arts 80, 949, 959, 974, 983 (1932). Weiter unten nicht besonders belegte Angaben sind den vorstehenden Schriften entnommen.

² Der jetzt allgemein gebräuchliche Name „Vitamine“ wurde von Funk eingeführt; Schaumann und Boruttau nannten sie „Ergänzungstoffe“.

nach der Art der Krankheiten ein, welche durch das Fehlen bestimmter Vitamine hervorgerufen und durch ihre Zufuhr geheilt werden können. Dieses bewährte Einteilungsprinzip dürfte auch nach der jetzt erfolgten Aufklärung der chemischen Natur einiger Vitamine bis auf weiteres beibehalten werden.

Ein zuverlässiger Nachweis der einzelnen Vitamine ist — unbeschadet der Auffindung gewisser, nicht immer zuverlässiger Farbenreaktionen (s. u.) — einstweilen nur auf physiologischem Wege möglich, indem man bei Versuchstieren, meistens Ratten, gelegentlich auch Tauben oder Meerschweinchen, durch geeignete, nur von dem nachzuweisenden Vitamin freie Kost die spezielle Avitaminose künstlich erzeugt und feststellt, ob die zu prüfende Substanz (Nahrungsmittel, angeblicher Vitaminextrakt oder dgl.) eine Heilwirkung zeigt. Vielfach bevorzugt man jetzt auch die prophylaktische Methode, welche darin besteht, daß man bei sonst gleicher Arbeitsweise die zu prüfende Substanz von vornherein dem Futter zusetzt und beobachtet, ob dadurch die Entstehung der betreffenden Avitaminose verhütet wird. Auf die ziemlich schwierige Technik derartiger Versuche kann hier nicht näher eingegangen werden¹.

Man kennt bisher mindestens fünf verschiedene, mit den Buchstaben A bis E bezeichnete Vitamine², von denen A, D und E in Fetten, Fettlösungsmitteln und Alkohol löslich sind und auch in manchen natürlichen Fetten vorkommen, während B und C als wasserlösliche Stoffe in Fetten so gut wie vollständig fehlen. Die Aufklärung der chemischen Konstitution ist gegenwärtig bei den Vitaminen A, C und D am weitesten fortgeschritten.

Vitamin A. Fettlösliches wachstumsförderndes und antixerophthalmisches Vitamin. Sein Fehlen äußert sich im Aufhören des Wachstums sowie in einer „Xerophthalmie“ genannten Erkrankung der Augenschleimhaut, die, falls sie nicht durch rechtzeitige Zufuhr von Vitamin A geheilt wird, zur Erblindung führt. Es steht chemisch in naher Beziehung zum Carotin $C_{40}H_{56}$, einem Lipochrom, dessen Konstitution neuerdings von P. Karrer³ und seinen Mitarbeitern ziemlich sicher aufgeklärt wurde. Carotin, der rote Farbstoff der Mohrrübe⁴ und des rohen Palmfettes, isomer mit Lycopin, dem Farbstoff der Tomate⁵, besteht aus 2 Isomeren⁶, von welchen das bei 181/20° schmelzende, optisch inaktive β -Carotin nach Karrer⁷ die Formel I, das bei 174/50° schmelzende, stark rechtsdrehende α -Carotin vermutlich die Formel II besitzt. Die intensiv rote Farbe beider Verbindungen beruht auf dem System von 11 durchweg konjugierten Doppelbindungen.

¹ Vgl. die oben zitierten Werke von C. Funk und R. Berg.

² Unter Einbeziehung verschiedener Unterabteilungen (B₁, B₂ usw.) zählt man jetzt sogar etwa 10 Vitamine.

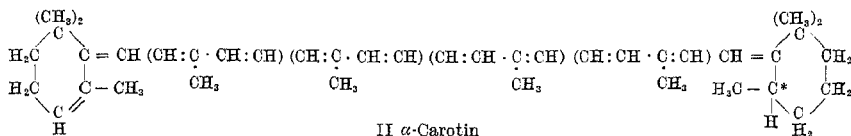
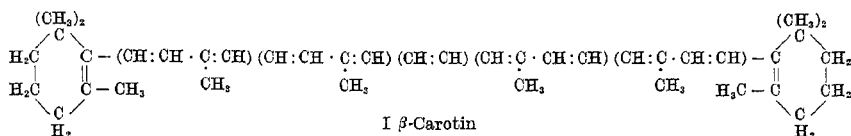
³ P. Karrer: Ztschr. angew. Chem. **42**, 918 (1929); P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli u. A. Wettstein: Helv. chim. Acta **13**, 1084 (1930).

⁴ Zuerst isoliert von Wackenroder: Geigers Magaz. Pharm. **33**, 144 (1831); Molekularformel aufgestellt von R. Willstätter: Liebigs Ann. **355**, 1 (1907).

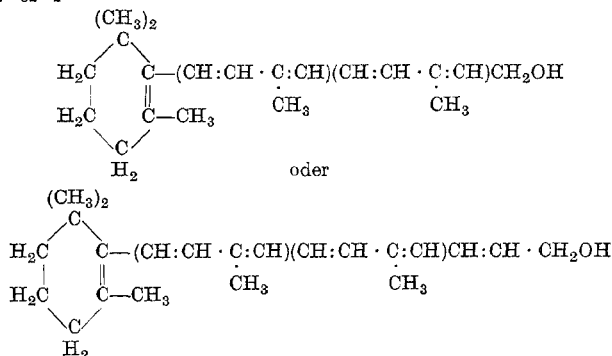
⁵ Willstätter u. Escher: Ztschr. physiol. Chem. **64**, 47 (1910). Lycopin besitzt jedoch keine Vitaminwirkung, vgl. Karrer: Ztschr. angew. Chem. **42**, 923 (1929).

⁶ R. Kuhn u. E. Lederer: Ber. **64**, 1349 (1931); Karrer, Helfenstein, Wehrli, B. Pieper u. R. Morf: Helv. chim. Acta **14**, 614 (1931). Auch ein drittes isomeres Carotin, sog. γ -Carotin vom Schmelzpunkt 178°, wurde von R. Kuhn u. H. Brockmann: Ber. **66**, 407 (1933), aus Rohcarotin isoliert.

⁷ Karrer u. Morf: Helv. chim. Acta **14**, 833 (1931).



Reines α - oder β -Carotin zeigt zwar sehr starke wachstumsfördernde (Vitamin A-) Wirkung, z. B. gab 0,01 mg Carotin täglich bei Ratten eine tägliche Gewichtszunahme von 1 g¹, jedoch ist es wahrscheinlich selbst nicht mit dem natürlichen Vitamin A (z. B. aus Dorschlebertran) identisch, da konz. Präparate des letzteren 100mal stärkere Wirkung zeigen² und das reine Vitamin A auch farblos sein soll (Absorptionsspektrum bei 3280 Å, d. h. im Ultraviolett; dieses Spektrum fehlt auch bei sehr stark wirksamen Carotinpräparaten). Anscheinend stellt Carotin ein sog. Provitamin dar, welches erst im menschlichen oder tierischen Körper in das echte Vitamin A übergeht³. Nach Fütterung Vitamin-A-frei ernährter Ratten mit Carotin, rotem Palmöl oder frischen Karotten wurde nämlich im Leberöl der Tiere das farblose Vitamin A durch Absorptionsspektrum und SbCl₃-Reaktion (s. u.) festgestellt⁴. Nach Karrer, Morf und Schöpp⁵ ist Vitamin A ein (vielleicht durch Hydrolyse bzw. Oxydation von β -Carotin entstehender) Alkohol C₂₀H₃₀O₂ oder C₂₂H₃₂O₂:



Zum chemischen Nachweis des Vitamins A (aus Dorschlebertran) schlugen O. Rosenheim und J. C. Drummond⁶ die mit AsCl₃ auftretende Blaufärbung

¹ H. v. Euler, P. Karrer, H. Hellström u. M. Rydholm: *Helv. chim. Acta* **14**, 839 (1931). Die Wirkung wurde mehrfach, besonders von Th. Moore: *Lancet* **217**, 380 (1929); *C.* **1930**, I, 404; *Biochemical Journ.* **23**, 1267 (1929); *C.* **1930**, II, 2279, bestätigt. Die gegenteiligen Befunde von W. Duliere, R. A. Morton u. J. C. Drummond: *Journ. Soc. chem. Ind.* **48**, Trans. 316 (1929), wurden später von Drummond, B. Ahmad u. Morton: ebenda **49**, Trans. 291 (1930); *C.* **1930**, II, 2279, widerrufen. ² Drummond, Ahmad u. Morton: l. c.

³ Karrer, H. v. Euler u. Rydholm: *Helv. chim. Acta* **13**, 1059 (1930); *C.* **1931**, I, 305.

⁴ Th. Moore: *Biochemical Journ.* **24**, 692 (1930); *C.* **1930**, II, 2279.

⁵ P. Karrer, R. Morf u. K. Schöpp: *Helv. chim. Acta* **14**, 1431 (1931); vgl. auch I. M. Heilbron, R. A. Morton u. E. T. Webster: *Biochemical Journ.* **26**, 1194 (1932).

⁶ O. Rosenheim u. J. C. Drummond: ebenda **19**, 753 (1925).

vor. F. H. Carr und E. A. Price¹ empfahlen statt dessen die Verwendung von SbCl_3 in Chloroformlösung; ihr Verfahren hat allgemeine Verbreitung gefunden.

Man löst 30 Gewichtsteile SbCl_3 in 70 Gewichtsteilen Chloroform (n. Brit. Pharm., d. h. 2% Alkohol enthaltend), läßt absetzen und dekantiert die klare Lösung vom Ungelösten. Zu 0,2 ccm einer Lösung von 20 Gewichtsteilen des zu prüfenden Öles in 80 Gewichtsteilen Chloroform gibt man aus einer Bürette 2 ccm der SbCl_3 -Lösung und mißt die bei Gegenwart von Vitamin A auftretende Blaufärbung im Lovibond-Tintometer (s. S. 233).

Das Absorptionsspektrum der blauen Lösung liegt bei 6100–6300 Å, während Carotin mit SbCl_3 zwar ebenfalls eine Blaufärbung ergibt, deren Absorptionsspektrum aber bei 5900 Å liegt².

Der Grad der Blaufärbung soll ein Maß für den Vitamin-A-Gehalt darstellen, jedoch ist diese Auswertung nur bei Dorschlebertran zuverlässig, während bei anderen Stoffen, besonders bei Carotinoiden, Blaufärbung auch bei völligem Fehlen einer Vitaminwirkung auftreten kann³. Die Blaufärbung soll nach H. v. Euler und H. Willstaedt⁴ durch Bildung von Molekülverbindungen zwischen SbCl_3 und höheren Polyenen (vgl. z. B. die vorstehende Carotinformel) verursacht werden⁵.

Das Vitamin A kann im Körper, und zwar in der Leber, gespeichert werden; daher bilden die Leberöle, speziell solche von Fischen (in erster Linie das Dorschleberöl), die Hauptquelle für die Gewinnung von A-vitaminreichen Extrakten. Ebenso wie das Vitamin D, das sich in den gleichen Ölen findet, gehört das Vitamin A zu den unverseifbaren Ölbestandteilen, welche daher vorzugsweise zur Herstellung konz. Vitaminpräparate verwendet werden⁶. Außerdem ist Vitamin A in Butter, frischer Milch, Spinat, gelben Rüben und Tomaten reichlich vertreten. In allen pflanzlichen Fetten außer dem rohen Palmfett fehlt es dagegen. Es verträgt Erhitzung verhältnismäßig gut, so daß z. B. auch Büchsenpinat reich daran ist.

Vitamin B. Wasserlösliches antineuritische und Antiberiberi-Vitamin, stickstoff- und schwefelhaltig, besteht aus 2 Hauptfaktoren (B_1 und B_2), sowie anscheinend mindestens 4 sog. „Zusatzfaktoren“ (B_3 bis B_5 und Y). Das Fehlen der B-Vitamine bewirkt Degeneration der Ganglienzellen, welche Lähmungen zur Folge haben. B_1 (auch F genannt) wirkt spezifisch antineuritisch, es wurde zuerst von Jansen und Donath⁷ aus Reiskleie kristallisiert erhalten und neuerdings von Windaus und Tschesche⁸ aus Hefe ganz rein dargestellt und analysiert. Es ist eine Base, die wahrscheinlich die Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ON}_3\text{S}$ besitzt. B_2 (oder G) wirkt wachstumsfördernd sowie gegen Pellagra. Die Zusatzfaktoren sind nicht unbedingt nötig, um die Versuchstiere am Leben zu erhalten, wohl aber um Gewichtszunahme und Wachstum hervorzurufen.

Die B-Vitamine sind aus wässriger Lösung durch Bleiacetat fällbar und durch Fullererde adsorbierbar; sie werden hauptsächlich aus Reiskleie und Hefe dargestellt. B-Vitaminextrakte geben mit Phosphorwolframsäure sowie mit Phosphormolybdänsäure wie andere reduzierende organische Stoffe nach Zusatz von Na_2CO_3 Blaufärbung. Als Versuchstiere sind außer Ratten auch Tauben zu verwenden, da diese auf die verschiedenen B-Komponenten anders reagieren als Ratten.

¹ F. H. Carr u. E. A. Price: Biochemical Journ. **20**, 497 (1926).

² Th. Moore: ebenda **24**, 692 (1930); C. **1930**, II, 2279.

³ H. v. Euler, P. Karrer u. M. Rydholm: Ber. **62**, 2445 (1929); G. Monasterio: Biochem. Ztschr. **212**, 66 (1929).

⁴ H. v. Euler u. H. Willstaedt: Ark. Kemi, Mineral. Geol. Abt. B **10**, Nr. 9, 1 (1929); C. **1929**, II, 2052.

⁵ Nach R. T. A. Mees: Chem. Weekbl. **28**, 694 (1931), gibt eine Benzol- statt Chloroformlösung von SbCl_3 (5 ccm 10% ige Lösung auf 0,5 ccm Lebertran) Grün- statt Blaufärbung, eine weniger empfindliche, aber beständigere und daher leichter meßbare Farben gebende Reaktion.

⁶ Z. B. durch Extraktion der unverseifbaren Anteile aus Tran mittels 95% igen Alkohols; D.R.P. 484993 vom 25. 3. 1924 (University Patents Inc., New York).

⁷ Jansen u. Donath: Chem. Weekbl. **23**, 201 (1926); C. **1926**, II, 607.

⁸ A. Windaus, R. Tschesche, H. Ruhkopf, F. Laquer u. F. Schultze: Ztschr. physiol. Chem. **204**, 123 (1932); R. Tschesche: Chem.-Ztg. **56**, 166 (1932); Den Schwefelgehalt des B-Vitamins bestätigte auch A. G. van Veen: Ztschr. physiol. Chem. **208**, 125 (1932); seine Analysen sprachen aber für eine etwas andere Bruttoformel.

Vitamin C. Wasserlösliches antiskorbutisches Vitamin, wie B durch Bleiacetat fällbar und mit Phosphorwolframsäure Blaufärbung gebend, sehr wenig haltbar, besonders empfindlich gegen Oxydation. Hauptquelle: frischer Citronen- und Apfelsinensaft. Als Versuchstiere sind Meerschweinchen besonders geeignet.

Seiner chemischen Natur nach wurde Vitamin C durch neuere Untersuchungen als eine Hexuronsäure¹ $C_6H_8O_6$ vom Schmelzpunkt 192° (bei rascher Erhitzung; sonst über 175° Zersetzung unter CO_2 -Abspaltung) erkannt, die wegen ihrer antiskorbutischen Wirkung Ascorbinsäure² genannt wurde. In Einzelheiten der Struktur bestehen noch Unsicherheiten; folgende Formeln wurden abgeleitet: Von Cox, Hirst und Reynolds³: $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO \cdot COOH$, von Karrer und Mitarbeitern⁴: $CH_2(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOH$, von Micheel und Kraft⁵: $CH_2(OH) \cdot \underset{\text{O}}{\underset{|}{CH}} \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH \cdot COOH$ (bzw. die entsprechende Enolform).

Die Vitamine B und C sind auch reichlich in Tomaten und Spinat, etwas weniger in Milch, Äpfeln und Kartoffeln enthalten, fehlen dagegen, wie erwähnt, allgemein in Fetten. Es erscheint daher sehr bemerkenswert, daß Vitamin B bis zu einem gewissen Grade durch natürliche oder synthetische Fette ersetzt werden kann⁶. Über den künstlichen Zusatz von Vitaminen zu Margarine s. auch weiter unten⁷.

Vitamin D. Fettlösliches, antirachitisches Vitamin, findet sich hauptsächlich im Lebertran, der ihm seine altbekannte, früher einem minimalen Jod- oder Phosphorgehalt usw. zugeschriebene antirachitische Wirkung verdankt, ferner auch reichlich in Milch und Butter, dagegen nicht in pflanzlichen Fetten. Es wurde als erstes künstlich dargestelltes Vitamin von Windaus⁸ durch Bestrahlung von Ergosterin $C_{27}H_{41}OH$ bzw. $C_{28}H_{43}OH^*$ (s. S. 636; „Provitamin D“) mit ultravioletem Licht bei Luftabschluß — allerdings zunächst noch nicht in reiner Form — erhalten. Später gelang es Windaus und Mitarbeitern aus dem durch weitere Reinigung des bestrahlten Ergosterins kristallisiert erhaltenen „Vitamin D₁“⁹ oder „Calciferol“¹⁰ vom Schmelzpunkt 125° durch Abtrennung von „Lumisterin“ (s. u.) die eigentlich wirksame Komponente des D-Vitamins (D_2) in reiner Form mit Schmelzpunkt 116° zu isolieren¹¹. Es ist ein Isomeres des Ergosterins, besitzt also wie dieses 3 Doppelbindungen, deren Lage aber noch nicht bekannt ist. Von Ergosterin unterscheidet es sich durch Fehlen des für dieses charakteristischen Absorptionsspektrums bei 2800 Å und Auftreten eines kurzwelligeren

¹ Zuerst von A. Szent-Györgyi: Biochemical Journ. **22**, 1387 (1928), aus Orangen, Kohl und Nebennierenrinde isoliert. Prüfung der antiskorbutischen Wirkung: J. L. Svribely u. A. Szent-Györgyi: Nature **129**, 690 (1932); Biochemical Journ. **26**, 865 (1932); W. A. Waugh u. C. G. King: Journ. biol. Chemistry **97**, 325 (1932); Science **75**, 357 (1932); S. W. Johnson u. S. S. Zilva: Biochemical Journ. **26**, 871 (1932).

² Szent-Györgyi: Nature **131**, 225 (1933); Angew. Chem. **46**, 331 (1933).

³ E. G. Cox, E. L. Hirst u. R. J. W. Reynolds: ebenda **130**, 888 (1932).

⁴ P. Karrer, H. Salomon, R. Morf u. K. Schöpp: Biochem. Ztschr. **258**, 4 (1933).

⁵ F. Micheel u. K. Kraft: Ztschr. physiol. Chem. **215**, 215 (1933); vgl. dagegen Cox u. Hirst: Nature **131**, 402 (1933).

⁶ H. M. Evans u. S. Lepkovsky: Journ. biol. Chemistry **92**, 615 (1931); **96**, 165, 179 (1932); **99**, 235, 237 (1932).

⁷ van den Bergh's Margarine G. m. b. H., D.R.P. 482494, Kl. 53h vom 18. 6. 1921.

⁸ A. Windaus u. A. Heß: Nachr. Ges. Wiss., Göttingen **1926**, 175; Windaus: Chem.-Ztg. **51**, 113 (1927); Pohl: Nachr. Ges. Wiss., Göttingen **1926**, 185.

⁹ Windaus u. A. Lüttringhaus: Nachr. Ges. Wiss., Göttingen **1932**, 4.

¹⁰ Windaus, A. Lüttringhaus u. M. Deppe: Liebigs Ann. **489**, 252 (1931).

¹¹ Askew, Bourdillon, Bruce, Jenkins, Webster: Proc. Roy. Soc., London, Serie B **107**, 91 (1930); Angus, Askew, Bourdillon, Bruce, Callow, Fischmann, Philpot, Webster: ebenda **108**, 340 (1931).

¹² Windaus u. Lüttringhaus: Ztschr. physiol. Chem. **203**, 70 (1931); vgl. auch A. Lüttringhaus: Chem.-Ztg. **55**, 956 (1931); Windaus, O. Linsert, Lüttringhaus u. G. Weidlich: Liebigs Ann. **492**, 226 (1932).

Spektrums (2650 Å), sowie durch Nichtfällbarkeit mit Digitonin. Die Bildung des Vitamins D₂ durch Bestrahlung von Ergosterin verläuft über die isomeren, aber keine Vitaminwirkung besitzenden Zwischenprodukte „Lumisterin“¹ und „Tachysterin“²; bei Überbestrahlung von D₂ oder Tachysterin entstehen die „Suprasterine“³.

Die zur Heilung der auf mangelhafter Kalkablagerung beruhenden Rachitis erforderliche Menge beträgt bei dem reinen Vitamin D₂ 0,00002 mg pro Tag und Ratte. Übermäßige Dosen des Vitamins (0,05 mg, d. h. mehr als das 1000fache der notwendigen Menge) können Schädigungen (Hypervitaminosen) durch weitgehende Verkalkung hervorrufen. Neben dem Vitamin D₂ selbst hat auch das Tachysterin diese toxische Wirkung.

Industriell hergestellte antirachitisch wirksame und zur Vermeidung von Überdosierung durch Tierversuche genau standardisierte⁴ Bestrahlungsprodukte des Ergosterins sind unter den Namen Vigantol⁵ (als Dragees und als 1%ige Lösung in Olivenöl), Radiostol (in England) und Präformin im Handel.

Auch durch direkte Ultraviolettbestrahlung von Nahrungsmitteln wie Milch und Mehl hat man, zum Teil mit Erfolg, versucht, diesen antirachitische Wirksamkeit zu verleihen. Vitamin D ist gegen Erhitzung so beständig, daß aus bestrahltem Mehl gebackenes Brot noch merkliche antirachitische Wirksamkeit besitzt. Bei der Hydrierung (z. B. von Tran) wird es dagegen zerstört, so daß die Verwendung von gehärtetem Tran bei der Margarinebereitung nicht zur Erhöhung des Vitamin-gehalts beiträgt. Da die sonst zur Margarineherstellung dienenden pflanzlichen Öle keine Vitamine enthalten, so setzt man schon seit längerer Zeit (s. auch S. 677) der Margarine gelegentlich Extrakte aller verschiedenen Vitamine, z. B. Gerstenmalz, Mohrrüben-, Hefe-, Gemüse-, Orangenextrakte, auch rohes Palmöl, künstlich zu, so daß derartig „vitaminisierte“ Margarine der Butter im Vitamingehalt nicht mehr nachsteht, sondern ihr teilweise sogar überlegen ist.

Ein zuverlässiger chemischer Nachweis des Vitamins D ist bisher noch nicht bekannt⁶. (Unterschiedliches Verhalten von Ergosterin und Cholesterin gegenüber 92%iger Schwefelsäure s. S. 637.)

Vitamin E. Fettlösliches Antisterilitätsvitamin, von B. Sure⁷ in Bohnenmehl, poliertem Reis, gelbem Mais und Haferflocken, in den Äther- oder Acetonextrakten von Weizenkeimen, gelbem Mais und Hanfsamen, auch im handelsüblichen Cottonöl (besonders im Unverseifbaren) und Olivenöl, dagegen nicht in Dorschlebertran, Kakaobutter, Cocos-, Lein-, Erdnuß- und Sesamöl aufgefunden. Es kommt auch in Rohrzuckermelasse, weniger in Rübenzuckermelasse vor⁸. Mangel an Vitamin E bewirkt Zerstörung der männlichen Keimdrüsen und Unterbrechung der Schwangerschaft.

Es wird hauptsächlich in Form des Weizenkeimöls verwendet. Über chemische Natur sowie chemisch-analytische Reaktionen dieses Vitamins ist noch nichts bekannt⁹.

¹ Windaus, K. Dithmar u. E. Fernholz: Liebigs Ann. **493**, 259 (1932).

² Windaus, F. v. Werder u. Lüttringhaus: ebenda **499**, 188 (1932).

³ Windaus, Lüttringhaus u. P. Busse: Nachr. Ges. Wiss., Göttingen **1932**, 150.

⁴ Pharmaz. Ztg. **74**, 629 (1929); C. **1929**, II, 911.

⁵ E. Merck, Darmstadt, und I. G. Farbenindustrie, Werk Leverkusen.

⁶ W. Stoeltzner: Münch. med. Wchschr. **75**, 1584 (1928); C. **1928**, II, 2036, gibt zwar eine Farbreaktion von Vitamin D mit Phosphorpentoxyd an (bei Vigantol und Lebertran auf Zusatz von P₂O₅ eine von diesem ausgehende rötlich-braune, allmählich fast schwarz werdende Färbung), jedoch soll diese Reaktion nach H. Forschner u. A. Hottinger: ebenda **76**, 156 (1929); C. **1929**, I, 2801, nicht für Vitamin D spezifisch sein.

⁷ B. Sure: Journ. biol. Chemistry **58**, 693 (1924); **62**, 371 (1924); **74**, 37, 45, 71 (1927); C. **1924**, II, 1704; **1925**, II, 837; **1927**, II, 1859/60.

⁸ M. W. Taylor u. V. E. Nelson: Proceed. Soc. exp. Biol. a. Med. **26**, 521 (1929); C. **1929**, II, 3031.

⁹ Zusammenfassenden Bericht über Vitamin E s. F. Verzá: Ztschr. Vitaminforsch. **1**, 116 (1932).

III. Spezielle fettähnliche Fettsäurederivate.

1. Fettsäure-anhydride.

a) Darstellung.

Die Säure-anhydride sind den Glyceriden äußerlich sehr ähnlich und daher für technische und Genußzwecke in Betracht gezogen worden¹. Eine Zusammenstellung der bekannten Anhydride gesättigter Fettsäuren s. S. 621, die der ungesättigten Fettsäuren s. Tabelle 153.

Tabelle 153. Anhydride ungesättigter Fettsäuren.

Bezeichnung	Undecylen-säure	9,10-Ölsäure	9,10-Elaidin-säure	10,11-Isoölsäure	Eruca-säure	Brassidin-säure	Linolsäure
Formel.	$C_{22}H_{38}O_3$	$C_{36}H_{66}O_3$	$C_{36}H_{66}O_3$	$C_{36}H_{66}O_3$	$C_{44}H_{82}O_3$	$C_{44}H_{82}O_3$	$C_{36}H_{62}O_3$
Schmp. ⁰	13—13,5	22,2	46,4	34,5	47,5—48	64	— 4,5 bis — 3,5
d_4^{15*} . .	—	0,900	0,894	—	0,882	0,886	0,906
n_D^{20} . .	—	1,464	1,465	—	1,467	1,467	1,476
Autor .	Krafft, Tritschler	Holde u. Tacke	Holde u. Rietz	Vesely u. Majtl	Holde u. Wilke	Holde u. Schmidt	Grün u. Schönfeld, Holde u. Gentner
Literatur	Ber. 33 , 3580 (1900)	Chem.-Ztg. 45 , 949, 954 (1921)	Ber. 57 , 99 (1924)	Bull. Soc. chim. France 39 , 289 (1922)	Z. angew. Chem. 35 , 289 (1922)	Z. angew. Chem. 35 , 502 (1922)	Z. angew. Chem. 29 , 47 (1916); Ber. 58 , 1067 (1925),

Man kann sie direkt aus den Säuren durch Einwirkung von P_2O_5 erhalten², vorteilhafter jedoch durch Umsetzung zwischen Säurechlorid und Alkalisalz der Säure, wobei man entweder von reinem Säurechlorid ausgehen oder dieses im Reaktionsprozeß selbst gewinnen und umsetzen kann³. Für hochmolekulare Fettsäure-anhydride kommt als geeignete Darstellung noch die Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf die Fettsäuren hinzu⁴.

¹ D. Holde: D.R.P. 378149 vom 2. Juli 1916; s. auch Franz Fischer: Gesamm. Abhandl. Kenntn. Kohle **4**, 34, Fußn. 1 (1919). Ernährungsphysiologisch sind Fettsäuren, ebenso Anhydride, vollwertig, wie auch von Seuffert [Holde: Biochem. Ztschr. **108**, 321 (1920)] vorgenommene Fütterungsversuche an Hunden zeigten.

* Diese Werte wurden nach der Formel $d_{15} = d_t + (t - 150) K$ aus den bei anderen Temperaturen ermittelten Angaben berechnet. Die Konstante K wurde aus Lund: Beziehungen zwischen den Fettkonstanten: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **44**, Heft 3, 1922, entnommen.

² Etard: Ber. **9**, 444 (1876); Walden: ebenda **27**, 2948 (1894).

³ Gebhardt: Liebig's Ann. **87**, 57 u. 149 (1853); Krafft u. Rosiny: Ber. **33**, 3576 (1900). Vgl. auch die Zusammenstellung von I. Tacke: Über Anhydride höherer Fettsäuren. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 175 (1922).

⁴ Albitzky: Journ. prakt. Chem. **61**, 98 (1890); Holde u. Smelkus: Ber. **53**, 1889 (1920); Holde u. Tacke: ebenda S. 1898; Chem.-Ztg. **45**, 949 (1921); Holde u. Wilke: Ztschr. angew. Chem. **35**, 105, 186 (1922).

Technisch wichtig ist ferner die Herstellung der Anhydride aus den Salzen und Phosgen¹:



Zur Darstellung von Elaidinsäure-anhydrid bzw. Brassidinsäure-anhydrid wurde außer der Methode von Albitzky die Umlagerung des isomeren Ölsäure-anhydrids bzw. Erucasäure-anhydrids benutzt².

b) Eigenschaften.

Die Anhydride von Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl 8—14 schmelzen niedriger, dagegen die höhermolekularen Anhydride, von Palmitinsäure-anhydrid an aufwärts, auch die Anhydride ungesättigter Säuren, regelmäßig höher als die entsprechenden Säuren (s. Tab. 153). Bei den Glyceriden dagegen liegen nur die Schmelzpunkte der ungesättigten Glieder regelmäßig merklich tiefer als diejenigen der zugehörigen Säuren und Anhydride. Dichten und Brechungskoeffizienten der ungesättigten Anhydride stimmen mit denen der entsprechenden Säuren nahezu überein, während diese beiden Konstanten bei den Glyceriden meistens mehr oder weniger höhere Werte zeigen als bei den entsprechenden Säuren und Anhydriden.

Zersetzlichkeit beim Destillieren. Die Anhydride hochmolekularer Fettsäuren, z. B. schon diejenigen der Palmitin- und Ölsäure, sind selbst im Kathodenvakuum nur unter Zersetzung destillierbar; sie werden von freien Säuren am zweckmäßigsten durch Ausschüttlung mit 5%iger Sodalösung, in der die Anhydride unlöslich sind, gereinigt.

Zersetzlichkeit durch Wasser. Die Anhydride der ungesättigten bzw. flüssigen Säuren sind an der Luft durch deren Wasserdampf und Sauerstoff unter Rückbildung freier Säuren leicht zersetzlich³, während die hochschmelzenden Anhydride der höheren gesättigten Säuren an der Luft sehr haltbar sind⁴.

Bei Luft- und Feuchtigkeitsabschluß sind alle Anhydride lange haltbar.

Alkohole werden durch Erhitzen mit den höheren Fettsäure-anhydriden ebenso acyliert wie mit Essigsäure-anhydrid; hiervon wurde z. B. zur Herstellung von Glyceriden Gebrauch gemacht⁵. Mit alkoholischer Lauge setzen sich die Anhydride schon beim Titrieren bei Zimmertemperatur in Benzinlösung zu Äthylestern und Alkaliseifen um⁶. Je mehr Wasser die alkoholische Lauge enthält, um so größer ist der Laugenverbrauch bis zum Phenolphthaleinumschlag⁷. Zur Erklärung wird angenommen⁸, daß in der alkoholischen Lauge folgendes Gleichgewicht herrscht: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + \text{H}_2\text{O}$. Das nach dieser Gleichung in wasserarmen Laugen vorherrschende K-Äthylat reagiert mit dem Säure-anhydrid nach $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK} + (\text{RCO})_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RCOOK} + \text{RCOOC}_2\text{H}_5$, das bei Gegenwart von Wasser überwiegende Ätzkali dagegen nach $\text{KOH} + (\text{RCO})_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RCOOK} + \text{RCOOH}$, so daß zur Neutralisation ein weiteres Mol KOH erforderlich ist.

¹ Hentschel: Ber. 17, 1285 (1884); Hofmann u. Shoetensack: ebenda 17, 623 (1884), u. D.R.P. 28669; F. Hofmann: Ztschr. angew. Chem. 21, 1986 (1908).

² Holde u. Schmidt: ebenda 35, 502 (1922); mit Zadek: Ber. 56, 2052 (1923); mit Rietz: ebenda 57, 99 (1924).

³ Holde u. Tacke: Chem.-Ztg. 45, 954 (1921); s. auch Krafft u. Rosinys Beobachtungen am Heptansäure-anhydrid; Ber. 33, 3576 (1900).

⁴ Holde u. Gentner: ebenda 58, 1424 (1925).

⁵ Linolsäure-anhydrid: vgl. Grün u. Schönfeld: Ztschr. angew. Chem. 29, 47 (1916).

⁶ Holde: Chem.-Ztg. 44, 477 (1920); Holde u. Smelkus: Ber. 53, 1889 (1920).

⁷ Lumière u. Barbier: Bull. Soc. chim. France [3] 35, 627 (1906), an Essigsäure-anhydrid beobachtet.

⁸ Bleyberg, vgl. Holde: Chem.-Ztg. 50, 996 (1926).

Zersetzlichkeit durch Bleicherde. Bei Versuchen, bräunlich gefärbte Benzinlösungen höherer Anhydride durch Kochen mit „Terrana extra“ zu entfärben, wurden die Anhydride (von Stearin- und Behensäure) zu 100% aufgespalten, während die Entfärbung mit aktiver Kohle ohne Schwierigkeiten durchführbar war¹.

Säuregehalt. Das Verhalten gegen Sodalösung kann zur Prüfung des Zersetzungsgrades bzw. der Reinheit der Säureanhydride dienen. Nach R. Gentner² werden von reinen säurefreien Anhydriden höherer gesättigter Säuren 2–7% beim Ausschütteln mit 50%ig alkoholischer 5%iger Sodalösung verseift; ein bei dieser Behandlung erhaltener höherer Betrag an freier Säure (bzw. Seife) ist demnach als wirklicher Säuregehalt zu betrachten.

Löslichkeit in Alkohol. Die Anhydride der ungesättigten flüssigen Säuren sind im Gegensatz zu den freien Säuren, die noch in 65%igem Alkohol löslich sind, in diesem fast unlöslich, in stärkerem, z. B. 94%igem Alkohol schwer löslich. In absolutem Alkohol sind die Anhydride der ungesättigten Säuren bei Zimmertemperatur je nach der Zahl der ungesättigten Bindungen mehr oder weniger leicht löslich, beim entsprechend tiefen Abkühlen unter 0° fallen sie als weiße krystallinische Körper aus³.

Das Mol.-Gew. wird kryoskopisch in Benzol oder in Campher nach Rast (s. S. 98) oder durch Ermittlung der Verseifungszahl (1 Mol. Anhydrid verbraucht 2 Mol. KOH) bestimmt.

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ in reinem Aceton von der spezifischen Leitfähigkeit $\kappa_{20} = 1 \cdot 10^{-7}$ beträgt nach Abzug letzteren Wertes für Ölsäure und deren Anhydrid bei + 20° 2,2 bzw. $2,0 \cdot 10^{-7}$, für Elaidinsäure und ihr Anhydrid 3,0 bzw. $2,8 \cdot 10^{-7}$, für Erucasäure und ihr Anhydrid bei + 18,2° 1,3 bzw. $1,5 \cdot 10^{-7}$, für Brassidinsäure $2,2 \cdot 10^{-7}$. Die Anhydride haben hiernach mit Ausnahme von Brassidinsäure-anhydrid, das bei + 32° $\kappa = 6,25 \cdot 10^{-7}$ hat, nahezu die gleiche Leitfähigkeit wie die entsprechenden Fettsäuren. Die Stereoisomeren Elaidinsäure, Brassidinsäure und ihre Anhydride haben etwas größere Leitfähigkeiten als Ölsäure, Erucasäure und ihre Anhydride.

Die molekulare Leitfähigkeit λ , berechnet sich, wenn v die Anzahl ccm Lösung ist, die 1 Millimol Substanz enthält, zu $0,001 M \cdot \kappa \cdot v/\text{Einwaage}$.

Die Bestimmung der Leitfähigkeit κ geschieht nach S. 93⁴.

2. Verbindungen von Fettsäuren mit Kohlenhydraten.

Ester der Cellulose und anderer Kohlenhydrate mit hochmolekularen Säuren finden sich nach verschiedenen Autoren in der Korksubstanz⁵ sowie im Tuberkelbacillenwachs (vgl. S. 953). Den Celluloseestern der hochmolekularen ungesättigten Fettsäuren kommt technische Bedeutung für Firnis und Lacke zu⁶, die Ester der gesättigten Fettsäuren wurden für Filme, Kunstseide und plastische Massen vorgeschlagen⁷.

Aus Glucose, Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat dargestellte Pentaacetylverbindungen der Glucose sind schon seit langem bekannt⁸. Verbindungen der höheren Fettsäuren mit Kohlenhydraten dagegen gelang es erst rein herzustellen⁹, nachdem man in der Einwirkung von Fettsäurechlorid auf Hexose in Pyridinlösung ein brauchbares synthetisches Verfahren gefunden hatte¹⁰.

¹ H. Ulrich: Diss. Techn. Hochschule Berlin 1931; Bleyberg u. Ulrich: Ber. 64, 2512 (1931).

² R. Gentner: Diss. Techn. Hochschule Berlin 1925; Holde u. Gentner: l. c.

³ Grün u. Schönfeld: l. c.; Holde u. Tacke: l. c.; Holde u. Weill: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 205 (1923).

⁴ S. auch Holde u. Zadek: Ber. 56, 2052 (1923).

⁵ Heß u. Meßmer: ebenda 54, 504 (1921); Karrer: Helv. chim. Acta 5, 853 (1922); Grün u. Wittka: Ztschr. angew. Chem. 34, 645 (1921).

⁶ D.R.P. 411900 (1925); I. G. Farbenindustrie A. G., Oe.P. 104228.

⁷ E.P. 287880 u. 290571 (1928); Eastman Kodak Co.

⁸ Franchimont: Ber. 12, 1940 (1879).

⁹ Vgl. Berthelot: Ann. Chim. [3] 60, 103 (1860).

¹⁰ Stephenson: Biochemical Journ. 7, 429 (1913).

Auf diese Weise wurden die Penta-isovaleryl-, -lauryl-, -palmityl- und -stearylverbindungen der Glucose als krystallinische, leicht in reinem Zustande zu erhaltende Substanzen dargestellt, deren Schmelzpunkte unter 100° liegen¹. Fettsäureverbindungen der Saccharose und Raffinose, welche ähnliche Eigenschaften zeigten, wurden ebenfalls nach diesem Verfahren erhalten².

Auch die Celluloseester von Fettsäuren werden vorteilhaft durch Erhitzen von Fettsäurechlorid mit Cellulose und Pyridin dargestellt. Distearat und Dilaurat der Cellulose wurden nach dieser Methode in reinem Zustand erhalten³. Die Ester sind äußerlich der Cellulose sehr ähnlich und bilden weiße Fasermassen von der Struktur des Ausgangsmaterials. Sie lösen sich in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel und sind im Gegensatz zu Cellulose auch in Kupferoxydammoniaklösung selbst bei 48std. Einwirkung unlöslich. Löslich sind die Ester in Fettsäuren und deren Glyceriden, und zwar nimmt die Löslichkeit mit steigendem Mol.-Gew. zu. Bemerkenswert ist ihre Anfärbbarkeit durch den typischen Fettfarbstoff Sudan III; die intensiv scharlachrote Färbung läßt sich durch 50%igen Alkohol nicht auswaschen, während Cellulose oder mit Fettsäuren getränkte Cellulose unter gleichen Bedingungen nur schwach gefärbt und die Färbung durch 50%igen Alkohol wieder entfernt wird. Schmelzpunkte: Distearat 220° unter Zersetzung, Dilaurat etwa 250°.

H. Gault u. P. Ehrmann⁴ stellten nach demselben Verfahren unter Verwendung von schwach abgebauter Cellulose (Hydrocellulose) die Mono-, Di- und Triester der Stearin-, Palmitin- und Laurinsäure her, von denen die näher beschriebenen Diester in ihren Eigenschaften von den durch Grün (s. o.) aus unveränderter Cellulose dargestellten Diestern abweichen. Sie lösen sich in Benzol, Chloroform, Pyridin, Tetrachloräthan, Fettsäuren, Fettsäureestern, Petroleum und zeigen niedrige Schmelzpunkte (Distearat 85—90°, Dipalmitat gegen 100°, Dilaurat 100—110°). Tristearat erreicht bei 75°, Tripalmitat bei 80°, Trilaurat bei 90°; völlig flüssig sind diese Ester erst bei etwa 180°*.

IV. Entstehung der Fette.

Man war ursprünglich der Ansicht, daß Fette nur in der Pflanze entstehen, während der Tierkörper sein Fett ausschließlich fertig der Nahrung entnehme⁵. Liebig und C. Voit wandten sich gegen diese Ansicht, indem ersterer⁶ die Kohlenhydrate, letzterer⁷ die Eiweißkörper als Stammsubstanz der Fettbildung sowohl im Pflanzen- als auch im Tierkörper betrachtete. M. Cremer⁸ schloß sich der Ansicht Voits an, während E. Pflüger⁹ die Entstehung von Fett aus Eiweiß im allgemeinen ablehnte. Eine Vereinigung beider Hypothesen führt dahin, daß das Protoplasmamolekül durch Umbau Fett liefert, wobei durch Zufuhr von Kohlenhydraten bzw. Eiweiß die Regeneration des Protoplasmamoleküls erfolgt.

Systematische Fütterungsversuche sowie Untersuchungen an reifenden Fettsamen¹⁰ ergaben übereinstimmend, daß die hauptsächlichste Quelle der

¹ Zemplen u. Laszlo: Ber. 48, 915 (1915).

² Heß u. Meßmer: ebenda 54, 499 (1921). ³ Grün u. Wittka: l. c.

⁴ H. Gault u. P. Ehrmann: Compt. rend. Acad. Sciences 177, 124 (1923).

* Gault u. Ehrmann: Bull. Soc. chim. France [4] 39, 873 (1926); G. Kita u. T. Mazume: Cellulose Industry 1, 227 (1925); Kita, Mazume, J. Sakurada u. T. Nakashima: Kunststoffe 16, 41, 69 (1926).

⁵ Muspratt: Erg.-Bd. 1, S. 113. 1917. ⁶ Muspratt: 3, 474 (1891).

⁷ C. Voit: Ztschr. Biol. 5, 431 (1869); Münch. med. Wehschr. 1892, 460; s. auch M. v. Pettenkofer u. C. Voit: Liebig's Ann., Suppl. 2, 52, 361 (1862/63); Ztschr. Biol. 9, 435 (1873); C. 1874, 281.

⁸ M. Cremer: Münch. med. Wehschr. 1897, 811; C. 1897, II, 780.

⁹ E. Pflüger: Pflügers Arch. 51, 229, 317 (1891); 68, 176 (1897); 77, 521 (1899).

¹⁰ W. Pfeffer: Jahrb. wiss. Botanik 8, 510 (1872); vgl. F. Czapek: Biochemie der Pflanzen, 3. Aufl., Bd. 1, S. 742f. Jena 1922.

Fettbildung im Tier- und Pflanzenkörper die Kohlenhydrate sind. Auch die Schweinemast mittels Kartoffeln sowie die Gewinnung von Fett durch die Kultivierung beliebiger Bakterien und besonders deutlich des in dieser Hinsicht von P. Lindner studierten Pilzes *Endomyces vernalis* unter Zufuhr von Zucker, Melasse und anderen kohlenhydrathaltigen Nährlösungen, sprechen für letztere Fettquelle.

Die zuerst von Nencki¹ ausgesprochene Ansicht, daß die Bildung der Fette aus den Kohlenhydraten nicht unmittelbar, sondern über den Acetaldehyd als Zwischenprodukt erfolge, hat besonders durch die neueren gärungstechnischen Arbeiten von C. Neuberg und seinen Mitarbeitern eine starke Stützung erfahren.

Altbekannt ist die Bildung von Buttersäure (neben Butylalkohol) bei der sog. „Buttersäuregärung“ der Glucose und des Glycerins. Bei dieser Gärung soll nach Buchner und Meisenheimer² zuerst Milchsäure entstehen, die in Acetaldehyd und Ameisensäure zerfällt. Durch Kondensation von 2 Mol Acetaldehyd entsteht Aldol $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$, welches entweder unter Verschiebung des O-Atoms in Buttersäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ oder unter H_2O -Abspaltung in Crotonaldehyd $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ übergehen soll. Durch Reduktion des letzteren sollte dann Butylalkohol entstehen. Analog könnte durch Aldolkondensation des Crotonaldehyds (oder des durch Reduktion hieraus gebildeten Butyraldehyds) mit einem weiteren Mol Acetaldehyd ein 6 C-Atome enthaltender Aldehyd gebildet werden, welcher wieder in die entsprechende Säure (Capronsäure) übergehen könnte, usw. Buchner und Meisenheimer glauben, auf diese Weise die Bildung aller höheren Fettsäuren durch fortgesetzte Aldolkondensation des Acetaldehyds, O-Verschiebung und Reduktion erklären zu können. Diese Hypothese würde zwar mit dem (fast) ausschließlichen Vorkommen von Fettsäuren mit geraden C-Atomzahlen gut im Einklang stehen, sie genügt aber für sich allein weder, um das tatsächlich allgemein beobachtete Vorwiegen der Säuren mit 18 C-Atomen (Stearin-, Öl-, Petroselin-, Linol-, Taririn-, Linolen-, Elaeostearin-, Ricinolsäure) oder die relative Häufigkeit von C_{16} - und C_{22} -Säuren (Palmitinsäure, Eruca- und Clupanodonsäure) zu erklären, noch gibt sie einen Anhalt für die eigentümliche Lage der Doppelbindungen in den ungesättigten Säuren (s. S. 628f., sowie Tabelle 145 und 146). Bei fast allen bekannten ungesättigten C_{18} -Säuren (mit Ausnahme der Petroselin- und Taririnsäure) liegt z. B. eine Doppelbindung genau in der Mitte der Kohlenstoffkette, die übrigen liegen weiter von der Carboxylgruppe entfernt, und zwar meistens durch eine CH_2 -Gruppe voneinander getrennt, in einem Falle (Elaeostearinsäure) dagegen konjugiert. Eine befriedigende Theorie der Fettsäureentstehung müßte auch diesen Tatsachen gerecht werden.

Einen ähnlichen Reaktionsverlauf wie Buchner und Meisenheimer nehmen auch Curtius und Franzen³ an, die in den grünen Blättern vieler Pflanzen α - β -Hexylenaldehyd $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CHO}$ fanden. In Übereinstimmung mit dieser Theorie fand Franzen⁴ später in den flüchtigen Bestandteilen grüner Blätter eine ganze Reihe homologer teils gesättigter, teils ungesättigter Aldehyde (von C_2 an mindestens bis C_{15}).

Während bei diesen und anderen Theorien die Bildung der höheren Fettsäuren aus Acetaldehyd rein hypothetisch angenommen wurde, gelang zum erstenmal C. Neuberg und B. Arinstein⁵ der experimentelle Beweis, daß die Buttersäurebakterien aus Brenztraubensäure, der unmittelbaren

¹ Nencki: Journ. prakt. Chem. **17**, 105 (1878).

² Buchner u. Meisenheimer: Ber. **41**, 1410 (1908).

³ Curtius u. Franzen: Liebig's Ann. **390**, 89 (1912). Nach Annahme der Autoren soll die Aldolkondensation nicht mit Acetaldehyd, sondern mit Glykolaldehyd $\text{CH}_2(\text{OH}) \cdot \text{CHO}$ erfolgen. Ein prinzipieller Unterschied gegenüber der Formulierung von Buchner und Meisenheimer ist hierin nicht zu erblicken.

⁴ Franzen: Ztschr. physiol. Chem. **112**, 301 (1921).

⁵ C. Neuberg u. B. Arinstein: Biochem. Ztschr. **117**, 309 (1921).

Vorstufe des Acetaldehyds, nicht allein Butylalkohol und Buttersäure, sondern auch die höheren Fettsäuren Capronsäure, Caprylsäure und Caprinsäure bilden. Sie haben andererseits gezeigt, daß mit Hilfe des Neubergschen Abfangverfahrens (Zusatz von Sulfit) die Buttersäuregärung tatsächlich so modifiziert werden kann, daß statt der Butylkörper Acetaldehyd massenhaft auftritt.

Besonders beweisend ist, daß neuerdings Acetaldehyd auch beim botanischen Abbau der Kohlenhydrate durch die Zellen grüner Pflanzen¹ und tierischer Gewebe² von Neuberg und Mitarbeitern in bedeutenden Mengen erhalten wurde. Für das ganze Problem der Fettbildung ist weiter von Wichtigkeit, daß auch die quantitative Spaltung von Zucker in Glycerin und Brenztraubensäure ($C_6H_{12}O_6 = C_3H_8O_3 + CH_3 \cdot CO \cdot COOH$) jetzt von Neuberg realisiert worden ist³.

Für die Annahme, daß Acetaldehyd ein elementarer Baustein der Fettbildung in der lebenden Zelle sei, sprechen im Anschluß an die Versuche von P. Lindner⁴ auch die Arbeiten von Haehn und Kinttof⁵.

Der fettfreie, ausgewachsene Hefepilz *Endomyces vernalis* baut Kohlenhydrate über Acetaldehyd ab, der mit dem Neubergschen Abfangverfahren tatsächlich isoliert wurde; er gab reichliche Mengen Fett, nachdem die ursprüngliche Nährlösung durch eine Acetaldehydlösung ersetzt worden war. Die Erklärung für die Fettbildung wird durch folgendes Formelschema ausgedrückt: Glucose \rightarrow Brenztraubensäure \rightarrow Acetaldehyd \rightarrow Aldol \rightarrow Glycerinester.

Der Fettgehalt der Hefe⁶ schwankt zwischen 2—3% bei frischen und 15—28% bei 10—15tägigen Kulturen; unter besonderen Bedingungen wurden sogar über 50% Fett erhalten⁷. Die Fettbildung ist von den Kulturbedingungen (Temperatur, Sauerstoffzufuhr, Gegenwart von Kohlenhydraten usw.) sowie von der Rasse des Pilzes abhängig; am stärksten ist sie bei untergärigen Brauereihefen. An gesättigten Fettsäuren wurden im Hefefett Palmitin- und Stearinsäure⁸ sowie höher- und niedrigermolekulare Säuren [unter anderem „Arachinsäure“ (?) vom Schmelzpunkt 77°⁹, eine bei 88,5° schmelzende Tetrakosansäure (?)¹⁰, eine rechtsdrehende Isovaleriansäure¹¹] gefunden, an ungesättigten Säuren hauptsächlich Ölsäure¹². Auch ungesättigte Oxysäuren wurden festgestellt¹³. Besonders wichtig ist das Vorkommen von Ergosterin (S. 636) im Hefefett.

Nach dem heutigen Stand der Wissenschaft ist wohl der Beweis erbracht, daß Brenztraubensäure bzw. Acetaldehyd als intermediäre Produkte des Abbaus von Kohlenhydraten in enger Beziehung stehen zur Fettbildung im Tier- und Pflanzenkörper. Nach Neuberg und Arinstein spielt hierbei das Lacton des Brenztraubensäure-aldols $CH_3 \cdot C(COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO$ eine wichtige Rolle.

¹ C. Neuberg u. A. Gottschalk: Biochem. Ztschr. **151**, 167 (1924); **160**, 256 (1925).

² C. Neuberg u. A. Gottschalk: ebenda **146**, 582 (1924); **151**, 169 (1924); **158**, 253 (1925).

³ Neuberg u. M. Kobel: ebenda **210**, 487 (1929); **216**, 493 (1929); **219**, 490 (1930); Naturwiss. **1930**, 427.

⁴ P. Lindner: Ztschr. techn. Biol. **9**, 100 (1921); Ztschr. angew. Chem. **35**, 110 (1922).

⁵ Haehn u. Kinttof: Ber. **56**, 439 (1923); s. auch H. Haehn: Ztschr. techn. Biol. **9**, 217 (1921).

⁶ Näheres s. in Halden-Grün: Analyse der Fette und Wachse, Bd. 2, S. 180. Berlin: Julius Springer 1929.

⁷ Lindner: Wechschr. Brauerei **33**, 193 (1916).

⁸ Gérard u. Darexy: Journ. Pharm. Chim. [6] **5**, 275 (1897).

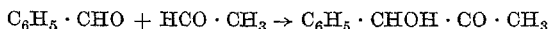
⁹ Neville: Biochemical Journ. **7**, 347 (1913).

¹⁰ G. Weiss: Biochem. Ztschr. **243**, 369 (1931).

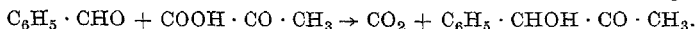
¹¹ Weiss: l. c.; s. auch Weichherz u. Merländer: ebenda **239**, 21 (1931).

¹² Nägeli u. Loew: Journ. prakt. Chem. **17**, 403 (1878). ¹³ Weiss: l. c.

Von grundsätzlicher Bedeutung sind in diesem Zusammenhange die weiteren Arbeiten Neubergs über die enzymatische Synthese längerer Kohlenstoffketten, an deren Verwirklichung gleichfalls der Acetaldehyd einen entscheidenden Anteil nimmt. In der Hefe und anderen Organismen fand Neuberg ein Ferment, die Carboligase, das imstande ist, zugefügte fremde Aldehyde mit dem bei der Zuckerspaltung intermediär auftretenden Acetaldehyd zu vereinigen¹. So gelingt es z. B., aus Benzaldehyd, den man einer gärenden Zuckerlösung zusetzt, das Phenylacetylcarbinol:

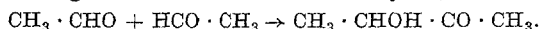


in erheblicher Menge zu gewinnen. Bemerkenswerterweise kann dabei als Lieferant des Acetaldehyds statt des Zuckers auch Brenztraubensäure Verwendung finden:



Das bezeugt von neuem die Wichtigkeit sowohl der Brenztraubensäure als des Acetaldehyds für die synthetischen Vorgänge.

Gibt man statt des Benzaldehyds Acetaldehyd zu einer in Gärung befindlichen Zuckerlösung, so reagiert nach Feststellungen Neubergs dieser zugefügte Acetaldehyd mit dem beim Zuckerzerfall entstehenden Acetaldehyd in analoger Weise und liefert in 100%iger Ausbeute das einfachste Acyloin, das Acetoin²:



Auch diese Reaktion läßt sich, losgelöst von der lebenden Zelle, herbeiführen.

Mit der Carboligase ist das erste kohlenstoffkettenerzeugende Enzym aufgefunden worden.

W. Dirscherl³ hält allerdings die Existenz der „Carboligase“ wenn auch nicht für unmöglich, so doch für unbewiesen, da aus Brenztraubensäure und Acetaldehyd auch durch einfache UV-Bestrahlung der wässrigen Lösung bei Abwesenheit von Enzymen große Mengen Acetoin gebildet werden und die Ausbeute an letzterem sogar auf 100% steigt, wenn man zur Bestrahlung von Brenztraubensäure durch Acetaldehyd oder Aceton filtrierte Licht anwendet. Neuberg⁴ hält dagegen an dem enzymatischen Charakter der „carboligatischen“ Acyloinsynthese fest. Auch A. Stepanoff und A. Kusin⁵ bestätigen die Existenz der Carboligase, die sie außer im Hefesaft auch in verschiedenen grünen Blättern nachwiesen.

Während in den oben besprochenen Arbeiten die Frage der biologisch-chemischen Bildung der Fette bzw. Fettsäuren ganz allgemein behandelt wird, untersuchte S. Ivanow speziell die Abhängigkeit der Art der im Pflanzensamen gebildeten Fettsäuren vom Reifestadium des Samens und von den während der Reifung herrschenden klimatischen Bedingungen. Nach seinen hauptsächlich mit Lein (*Linum usitatissimum*) ausgeführten Versuchen entstehen bei der Reifung zuerst gesättigte, dann einfach ungesättigte, dann doppelt, zuletzt dreifach ungesättigte Säuren (Linolensäure)⁶. Die Menge der stärker ungesättigten Säuren, d. h. die Jodzahl des Leinöles, ist ferner im allgemeinen um so größer, je kälter das Klima während der Reifeperiode war. Dementsprechend geben in hohen Breitengraden oder in großer Höhe über dem Meeresspiegel gezogene Leinsaatensamen meistens Öle von hohen Jodzahlen (> 180), in warmem Klima gezogene dagegen Öle mit niedrigen

¹ Neuberg u. J. Hirsch: *Biochem. Ztschr.* **115**, 282 (1921); Neuberg u. L. Liebermann: *ebenda* **121**, 311 (1921); Neuberg: *Ztschr. angew. Chem.* **35**, 90 (1922); Neuberg u. A. v. May: *Biochem. Ztschr.* **140**, 299 (1923).

² Neuberg u. E. Reinfurth: *ebenda* **143**, 553 (1923).

³ W. Dirscherl: *Ztschr. physiol. Chem.* **188**, 225 (1930); **201**, 47, 78 (1931).

⁴ Neuberg: *Biochem. Ztschr.* **225**, 238 (1930).

⁵ A. Stepanoff u. A. Kusin: *Ber.* **63**, 2473 (1930); **64**, 1345 (1931).

⁶ Über den Stoffwechsel beim Reifen der ölhaltigen Samen, mit besonderer Berücksichtigung der Ölbildungsprozesse. *Beih. zu botan. Ztbl.* **1911**, 159.

Jodzahlen (< 150)¹. Dabei reagieren die Pflanzen auf Klimaänderungen so rasch, daß bei der Verpflanzung einer Saat aus einem kalten in ein wärmeres Klima und umgekehrt schon in der ersten Vegetationsperiode ein dem neuen Klima angepaßtes Öl erzeugt wird.

Z. B. betrug die Jodzahl eines Leinöles aus Taschkent ($41,30^{\circ}$ n. Br.) 154; nach dem Anbau in Moskau ($55,80^{\circ}$ n. Br.) gab die gleiche Saat schon im ersten Jahr ein Öl von Jodzahl annähernd 180. Ein Leinöl aus Nolinsk ($57,80^{\circ}$ n. Br.) hatte Jodzahl 185/8; im Tropenhaus zu Berlin-Dahlem bei einer konstanten Temperatur von $25-30^{\circ}$ gezogen, lieferte dieselbe Saat ein Öl von der extrem niedrigen Jodzahl 92,6².

Biologisch könnte dies vielleicht damit zusammenhängen, daß beim Anbau des Leins in kälterem Klima die Zahl und Länge der Keimlinge nach bestimmter Zeit um so größer ist, je höher die Jodzahl des von der Pflanze gebildeten Öles ist, daß also die Bildung der erst bei sehr tiefer Temperatur erstarrenden Linolensäure geeignet ist, die Pflanzenart in einem kalten, der Erhaltung der einzelnen Pflanze gefährlicheren Klima sicherer zu erhalten. Die mehrfach ungesättigten Säuren werden auch schneller abgebaut als die gesättigten oder einfach ungesättigten und liefern beim Abbau mehr Zucker, dessen Lösung in den Zellen die Pflanze vor dem Erfrieren schützt.

Die klimatischen Einflüsse auf die Höhe der Jodzahl können sich natürlich nur im Rahmen der Anpassungsfähigkeit der Pflanzenart bzw. ihrer Fähigkeit zur Bildung stark ungesättigter Säuren auswirken, die auch bei verschiedenen Zuchtsorten der gleichen Art unter Umständen verschieden sein kann. Auf eine Überlagerung der klimatischen Einflüsse durch erbliche Konstitutionseinflüsse ist es offenbar zurückzuführen, daß gelegentlich in südlichen Gegenden auch Leinöle mit hohen Jodzahlen vorkommen. So zeigte das Öl einer von Ivanow³ untersuchten Leinsorte aus dem Tscherkaskigebiet (Südrußland) die Jodzahl 184, und eine in einzelnen Landstrichen Indiens vorkommende weiße Leinsaat gibt 53—55% (gewöhnliche Leinsaat etwa 35—44%) Öl von der Jodzahl 180⁴. Bei nichttrocknenden (linolensäurefreien) Ölen konnte Ivanow keine Abhängigkeit der Jodzahl vom Klima feststellen; Fachini und Dorta⁵ fanden sogar in norditalienischen Olivenölen weniger Linolsäure als in süditalienischen, griechischen und nordafrikanischen Ölen.

Einflüsse anderer äußerer Faktoren, z. B. Bodenbeschaffenheit oder Düngung, auf die Höhe der Jodzahl waren bei den bisherigen Versuchen mit Leinsaat, Sojabohnen u. a. nicht festzustellen⁶.

V. Physiologie und Pharmakologie der Fette.

Daß im Tierkörper Fette aus den Komponenten Fettsäure und Glycerin aufgebaut werden, gilt als erwiesen⁷. So wurde Tributyrin aus Buttersäure, Glycerin und Wasser bei 37° unter dem Einfluß des auch fettspaltend

¹ S. Ivanow: Die Klimaten des Erdballs und die chemische Tätigkeit der Pflanzen, Abderhaldens Fortschritte der naturwissenschaftlichen Forschung, Neue Folge, Heft 5. Berlin 1929; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38, 96 (1931). Über einzelne Ausnahmen von dieser Regel s. u.

² S. Ivanow: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 29, 149 (1932).

³ Ivanow: Die Klimaten des Erdballs usw., S. 18.

⁴ Briefl. Mitt. von F. Wittka, Bombay, vom 17. 7. 1932.

⁵ Fachini u. Dorta: L'Industria degli Olii minerali e dei Grassi 9, 137 (1928); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 344 (1929).

⁶ Ivanow: ebenda 36, 12 (1929); vgl. auch Halden-Grün: Analyse, Bd. 2, S. 11.

⁷ Rosenfeldt: Allg. med. Ztrbl. 1901, Nr. 73; I. Munk: Du Bois-Reymonds Arch. 1883, 273; Virchows Arch. 95, 407; Lebedeff: Med. Ztrbl. 1882, Nr. 8.

wirkenden Enzyms Serólipase dargestellt¹. Zu den gleichen Ergebnissen kamen Kastle und Loevenhart², während andere die Existenz der Sero-lipase überhaupt bezweifelten³. Der deutlichste Beweis für die Fettsynthese im Körper ist der Versuch von Minkowski⁴, der nach Verabreichung von Erucasäure an einen Patienten in der diesem entnommenen Punktions-flüssigkeit Erucin, das sich sonst im menschlichen Körper nicht findet, nachwies. Ebenso wurde bei der Verfütterung von Monoglyceriden an Hunde im Darm die Anwesenheit von Triglyceriden festgestellt⁵.

Auch synthetische Fettsäureäthylester und Glykolester wurden auf Ausnützung geprüft⁶; Talgfettsäureäthylester wurden bei Hunden zu 96 %, bei Zusatz von 40 % Rindertalg zu 98—99 % ausgenutzt. 30 %ige Mischungen mit Rindertalg wurden beim Menschen zu 93—95 %, ohne Störungen zu verursachen, ausgenutzt.

Die Ansichten über die Vorgänge bei der Verdauung der Fette im Tier-körper gehen auseinander.

Nach I. Munk⁷ werden die Fette als solche oder als Seifen resorbiert. Die meisten Autoren sind der Meinung, daß die Fette erst nach voraufgehender Auf-spaltung resorbiert werden, da sich nie Fettemulsionen im Darm zeigen⁸. Ihre Bestätigung fand diese Ansicht in der Beobachtung⁹, daß bei Verfütterung eines Gemisches von Paraffin und Fett das Paraffin vollständig in den Exkrementen wieder ausgeschieden wurde, während das Fett vollkommen resorbiert wurde.

Für die Verdaulichkeit der Fette ist in erster Linie die Höhe des Schmelz-punktes maßgebend¹⁰. So beträgt die Ausnützung im Darm bei Fetten, deren Schmelzpunkt unter der Körpertemperatur liegt, 97—98 %, bei Hammelfett (Schmelzpunkt 49°) 89—93 %, bei Tristearin (Schmelzpunkt 71°) dagegen nur 9—14 %¹¹. Auch von den freien Fettsäuren werden die niedrig-schmelzenden niedrigmolekularen bzw. ungesättigten gut ausgenutzt, freie Ölsäure z. B. ebensogut wie Schweineschmalz, während die höher schmel-zenden Säuren (Palmitin- und Stearinsäure) nur wenig resorbiert werden und größtenteils unverdaut mit dem Kot abgehen. Durch Ölsäurezusätze ließ sich die Verdaulichkeit der hochschmelzenden Fettsäuren bedeutend steigern¹².

Die besonders gute Verdaulichkeit der Ölsäure¹³ und anderer ungesät-tigter Säuren (z. B. Erucasäure) dürfte nicht allein mit dem niedrigen Schmelzpunkt, sondern mit der allgemein höheren Reaktionsfähigkeit der

¹ Henriot: Lit. s. Paul Schacht: Diss. Zürich 1908: Beiträge zur Synthese der Fette. Symmetr. Glyceride.

² Kastle u. Loevenhart: Amer. chem. Journ. **24**, 491 (1900).

³ Doyen u. Morel: Compt. rend. Acad. Sciences **134**, 1254 (1902).

⁴ O. Minkowski: Arch. exper. Pathol. Pharmacol. **21**, 373 (1886).

⁵ Argyris u. Frank: Ztschr. Biol. **59**, 143 (1912).

⁶ J. Müller u. H. Murschhauser: Biochem. Ztschr. **78**, 63 (1916); H. H. Franck: Münch. med. Wehschr. **64**, 9 (1917); **65**, 1216 (1918); s. auch E. Rost: Ber. ges. Physiol. **2**, Heft 2 (1920), der die gute Ausnützung von 20—30 % Zusatz an Äthylestern zum Schweineschmalz zeigte.

⁷ I. Munk: Ztrbl. Physiol. **14**, 121, 153 (1900); durch C. **1900**, II, 390.

⁸ E. Pflüger: Pflügers Arch. **82**, 303 (1900).

⁹ V. Henriques u. C. Hansen: Ztrbl. Physiol. **14**, 313 (1900).

¹⁰ Zuntz: Nahrung und Ernährung, 1918.

¹¹ Arnschink: Ztschr. Biol. **26**, 434 (1890). ¹² E. Rost: l. c.

¹³ A. Speckermann: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **27**, 83 (1914); Joh. Rudolf: Ztschr. physiol. Chem. **101**, 99 (1918).

ungesättigten Verbindungen zusammenhängen (vgl. Abbau der Ölsäure beim Ranzigwerden, S. 650).

Auf Grund der Erkenntnis, daß hochschmelzende Fette schwer verdaulich sind, ist man auch bei der Herstellung von Speisefetten durch Härtung von Ölen (S. 825) von der früher üblichen Arbeitsweise, bei der ein Teil des Öles hoch (bis auf Schmelzpunkt 50/52°) gehärtet und mit unverändertem Öl gemischt wurde, abgekommen und härtet die Öle jetzt im ganzen nur bis zur schmalzartigen oder weichtalgartigen Konsistenz (Schmelzpunkt 36/37° oder 40/42°), so daß sie sich gut zu Margarine verarbeiten lassen. Diese Weichfette werden im Körper vollkommen ausgenutzt¹.

H. Lührig² untersuchte die Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit der Verseifung der Fette und ihrer Verdaulichkeit bzw. Resorbierbarkeit. Weder in der Verdaulichkeit noch in der Verseifungsgeschwindigkeit zeigten sich nennenswerte Unterschiede zwischen Butter, Margarine, Schmalz, Cottonöl, Sesamöl usw.; auch H. Kreis und O. Wolf³ fanden bei der kalten Verseifung nach Henriques (S. 757) für Butter und Margarine gleiche Verseifungsgeschwindigkeiten.

Im wesentlichen dürfte die Verdauung der Fette folgendermaßen verlaufen⁴: Das im Pankreas, dem Bauchspeichel, enthaltene Ferment Steapsin hydrolysiert die aufgenommenen Fette, nachdem das im Pankreassaft ebenfalls (in Mengen von 0,2—0,4 %) vorkommende Natriumcarbonat die freien Fettsäuren neutralisiert und mit Hilfe der gebildeten Seife und der freiwerdenden Kohlensäure das Fett fein emulgiert hat; auch die Lecithine werden durch das Steapsin zu Glycerinphosphorsäure, freier Fettsäure und Cholin abgebaut. Die Resorption der gespaltenen Fette erfolgt zum Teil durch die Darmepithelzellen. Die in der Galle enthaltenen Cholate haben wahrscheinlich ebenfalls die Aufgabe, die Fette zu emulgieren, die Zellwände für Fett benetzbar zu machen und die Resorption zu fördern. Im Darmstadium werden die Fette durch das Ferment Lipase weiter abgebaut.

Das fettspaltend wirkende Enzym Lipase wurde von Willstätter⁵ näher untersucht. Er nimmt in dem Enzymmolekül einen kolloidalen Träger und eine aktive Gruppe an, welche rein chemisch durch Affinitätsreste und Partialvalenzen ihre spezifische Wirksamkeit ausübt, wobei das sehr empfindliche Molekül unverändert bleibt. Zur Isolierung der Enzyme werden außerordentlich verfeinerte Adsorptionsmethoden verwendet. So gelang es, aus der Pankreaslipase ein Produkt von 300facher Wirksamkeit gegenüber dem trockenen entfetteten Organ zu erhalten.

Der Aufbau von Neutralfett aus Glycerin und Fettsäuren, welches erstere die Darmwand selbst liefert, findet in dieser statt, auch bei Verfütterung von Fettsäuren und Seifen. Ebenso werden die im Haut- und Haar fett sowie im Blut vorkommenden Cholesterinester der höheren Fettsäuren und die Lecithine (s. S. 668) im Körper aufgebaut⁶. Das Fett bildet im Körper einen Reservestoff, der bei angestrenzter Muskelarbeit oder beim

¹ S. Ueno, M. Yamashita u. Y. Ota: Journ. Soc. chem. Ind. Jap. Suppl. 1927, 105.

² H. Lührig: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 2, 484, 622, 769 (1899); 3, 73 (1900).

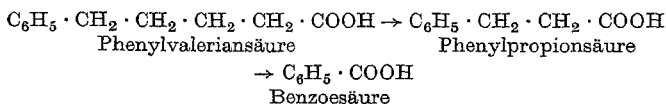
³ H. Kreis u. O. Wolf: ebenda 2, 914 (1899).

⁴ Braun: Seifenfabrikant 35, 522 (1915).

⁵ Willstätter: Ber. 55, 3601 (1922); Willstätter, Waldschmidt-Leitz und Memmen: Ztschr. physiol. Chem. 125, 93 (1923); Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: ebenda, 125, 132 (1923).

⁶ M. Schenk: Ztschr. angew. Chem. 35, 393 (1922); G. Trier: Über einfache Pflanzenbasen und ihre Beziehungen zum Aufbau der Eiweißstoffe und Lecithine. Gebr. Bornträger, Berlin 1912.

Hungern bis zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut wird. Über den dabei erfolgenden stufenweisen Abbau weiß man jetzt, daß gesättigte, aliphatische und aromatische Fettsäuren am β -Kohlenstoffatom oxydativ gespalten werden¹. So führte bei einem Hunde die Verfütterung von Phenylpropionsäure zur Ausscheidung von Benzoesäure bzw. Hippursäure (Benzoylglykokoll). Phenylvaleriansäure ergab bei der Verfütterung durch zweimalige β -Oxydation ebenfalls Benzoesäure.



Werden größere Mengen Fett dem Körper zugeführt, so geht ein Teil unverändert mit den Faeces wieder fort.

Die spezifische Wirkung des Fettes bei der Verdauung soll darauf beruhen, daß die beim Abbau der Eiweißstoffe entstehenden Aminosäuren sich mit den aus den Fetten abgespaltenen Fettsäuren zu Lipoproteiden verbinden, während das abgespaltene Glycerin die Entstehung dieser Verbindung beschleunigt. Die Lipoproteide werden direkt assimiliert².

Das menschliche Fett ist blaßgelb bis orangegelb; seine Zusammensetzung und Eigenschaften schwanken mit dem Alter des Individuums und der Art des Gewebes. Auch ist bei der Auswertung der Literaturangaben zu beachten, daß das zu den wissenschaftlichen Untersuchungen benutzte Material stets von den Leichen einzelner, meistens zuvor erkrankter Personen stammte und daher zum Teil wohl auch pathologisch verändert war. Fette von Erwachsenen zeigten durchschnittlich Schmelzpunkt 15–22°, Verseifungszahl 192–200, Säurezahl < 1, Jodzahl 59–73, Reichert-Meißl-Zahl 0,3–0,6; sie enthielten 66–87 % Ölsäure, im übrigen Palmitin- und Stearinsäure neben Spuren flüchtiger Säuren, 0,3–0,4 % Unverseifbares, davon z. B. 0,18 % Cholesterin und 0,08 % Lecithin. Fette von Säuglingen enthielten etwas mehr flüchtige Säuren (Reichert-Meißl-Zahl 1,8–3,4), bedeutend weniger Ölsäure (53–65 %, bei einem Neugeborenen nur 43 %) und zeigten dementsprechend höheren Schmelzpunkt (46–51°), höhere Verseifungszahl (204) und kleinere Jodzahl (47–58). Das durch Umwandlung des Leichenfettes entstehende „Leichenwachs“ besteht größtenteils aus freien Fettsäuren (Säurezahl um 200) und enthält erhebliche Mengen unverseifbarer Bestandteile (in einem Falle 16,7 %).

Der Fettgehalt der menschlichen Haare schwankt in weiten Grenzen, wobei die künstliche Fettung der Haare wohl mitspricht. Bibra fand 4 %, Stiepel 6 %, Linser³ bei nicht künstlich gefetteten Köpfen nur 2,6 %, Rud. Meyer⁴ 2 %, Beetz dagegen 11–14 %. Auch über die Eigenschaften liegen widersprechende Angaben vor: Stiepel fand Verseifungszahl 114 und 43 % Unverseifbares, Linser Verseifungszahl 139 und 45 % Unverseifbares, Eckstein⁵ dagegen Verseifungszahl 194–200 und nur 3 % Unverseifbares. Die Annahme Röhmans, daß das Haarfett, ähnlich dem

¹ K. Thomas u. H. Schotte: Ztschr. physiol. Chem. 104, 141 (1919).

² F. Maignon: Compt. rend. Acad. Sciences 168, 626 (1919); C. 1919, III, 105; vgl. auch Bondi: Biochem. Ztschr. 17, 543 (1909); C. 1909, II, 269.

³ Linser: Habilitationsschrift, Tübingen 1904.

⁴ Rud. Meyer: Ztschr. Österr. Apoth.-Ver. 43, 978 (1905); C. 1905, II, 1368.

⁵ Eckstein: Journ. biol. Chemistry 73, 363 (1927).

Wollfett (S. 961), aus Estern des Cholesterins und anderer höherer Alkohole bestände, wäre nur mit den Befunden von Stiepel oder Linser, aber nicht mit der Analyse von Eckstein vereinbar.

Biologisch und therapeutisch interessant ist der hohe Fett- bzw. Wachsgehalt vieler Mikroorganismen, z. B. der Hefe (s. S. 684), und mancher Bakterien, wie des Diphtherie-, Syphilis- und Tuberkelbacillus. Insbesondere der letztere ist sehr reich an Wachs, das der Träger der Farbenreaktion der Bacillen gegenüber Anilinfarbstoffen ist¹ und chemisch einem echten Wachs entspricht². Auf den hohen Fettgehalt der Tuberkelbacillen ist wiederholt hingewiesen und dieser als Träger der Säurefestigkeit der Bacillen erkannt worden. Die Lymphocyten, d. h. die einkernigen basophilen weißen Blutkörperchen, enthalten im Gegensatz zu den gelapptkernigen Leukocyten ein fettspaltendes Ferment³, das auch auf das Wachs der Tuberkelbacillen spaltend und abbauend wirkt; man erblickt daher in jenen Körperchen, die in den Lymphdrüsen, der Milz usw. angereichert sind, eine spezifische Waffe gegen den Tuberkelbacillus. Ein lebender Körper bildet um so mehr fett- und wachsspaltende, also Tuberkelbacillen zerstörende Fermente, je mehr Fett, z. B. in Form von Lebertran, Butter, Milch usw., ihm zugeführt wird⁴.

Das durch Extraktion der Pankreasdrüse nach dem Patent Röhm gewonnene tryptische Ferment, das, mit Soda gemischt, als Waschmittel „Burnus“ oder „Triton“ in den Handel kommt⁵, soll nicht nur eiweißhaltigen Schmutz entfernen, sondern auch Fette spalten.

Die Ursache der festen Beschaffenheit vieler fettreicher pflanzlicher und tierischer Gewebe liegt darin, daß das Fett emulsionsartig in dem Gewebe verteilt ist⁶. Eine Emulsion zweier Flüssigkeiten hat eine viel größere Viscosität als jede der beiden Konstituenten. Die dem Wasser die fettemulgierenden Eigenschaften verleihenden Stoffe sind hydratisierte Proteine, Seifen und Kohlenhydrate, d. h. die Bestandteile des Protoplasmas. Bei der Aufhebung der Emulsionen, die bei Geweben eine pathologische Erweichung darstellt, werden die Viscositäten der Konstituenten wieder erreicht.

Giftig sind Chaulmoografett (S. 790), Marattifett⁷ und andere Fette der gleichen Gruppe, ferner ganz besonders das als stärkstes Purgiermittel benutzte Crotonöl (S. 796). Auch Ucuhubafett erwies sich bei Einspritzung in die Bauchhöhle von Kaninchen als giftig⁸. Reine Fette sind sonst, von der purgierenden Wirkung des Kurkas- und Ricinusöls abgesehen, nicht giftig⁹. Dagegen schädigen die Seifen, z. B. ölsaures Natron, die

¹ Th. Weyl: Dtsch. med. Wchschr. 1891, Nr. 7.

² H. Aronson: ebenda 1898, Nr. 22; Berl. klin. Wchschr. 1899, 484; 47, Nr. 35, 13 (1910).

³ S. Bergel: Münch. med. Wchschr. 1909, Nr. 2; Arb. a. d. Kaiser Wilhelms-Institut f. exper. Therap., durch Ztschr. Tuberkul. 22, 343 (1914); 23, 345 (1915); Klin. Beitr. 38, 95 (1917).

⁴ Wassermann: Vortrag in der Ärzteversammlung der Waffenbrüderlichen Vereinigung, durch Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse Harze 25, 29 (1918).

⁵ Kind: Seifenfabrikant 36, 257 (1916).

⁶ Fischer u. Hooker: Kolloid-Ztschr. 18, 242 (1916).

⁷ H. Thoms u. F. Müller: Ztschr. Nahr.- u. Genußmittel 22, 226 (1911).

⁸ Holde u. Bleyman: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 41, 401, 419 (1921).

⁹ Ricinussamen enthält ein hochmolekulares Toxin „Ricin“ von noch unbekannter Struktur, das intravenös injiziert, in minimalen Dosen tödlich ist, aber nicht in das Öl übergeht, ferner ein Alkaloid „Ricinin“ $C_8H_9O_2N_2$, dessen Struktur von Späth und Koller: Ber. 58, 2124 (1925), durch Synthese aufgeklärt wurde. Ricinuspreßkuchen sind daher als Futter nicht, bzw. erst nach Entgiftung geeignet, die durch Behandeln mit Wasserdampf (Spaltung des Ricins) oder Extraktion mit 10%iger Kochsalzlösung erfolgen kann. Innerlich genommen, sind für den Menschen 0,18 g Ricin (entspr. 6 Ricinuskörnern) tödlich. Nach P. Ehrlich werden weiße Mäuse und Kaninchen bei täglicher Eingabe von kleinen, nicht letalen Dosen gegen Ricin immun.

Herzwirkung¹. Intravenös injiziert, vermindern sie den Blutdruck und wirken durch Lähmung der Gehirntätigkeit narkotisierend (Munk). Freie Fettsäuren sind, soweit sie wasserlöslich sind, von der Buttersäure aufwärts giftig, ebenso Aldehyde. Daher können zersetzte ranzige Fette gesundheits-schädigend wirken. Reine Ricinolsäure hat nach A. Heiduschka und G. Kirsten² keine abführende Wirkung.

Über synthetische sog. „Diabetikerfette“, welche nur Fettsäuren mit ungeraden C-Atomzahlen enthalten, s. S. 810, über die Verwendung des Chaulmoogra- und Hydnocarpusfettes zur Bekämpfung der Lepra und Tuberkulose S. 940.

B. Technologisches.

(Bearbeitet von F. Wittka.)

I. Gewinnung, Reinigung und Verwendung von Fetten.

1. Gewinnung der Rohfette.

Die pflanzlichen Öle und Fette werden aus den mechanisch gereinigten und zerkleinerten Samen oder Früchten durch Pressung oder Extraktion mit Lösungsmitteln, die tierischen Öle und Fette (Trane, Klauen-, Knochenöl, Talg, Schmalz usw.) durch Ausschmelzen der fetthaltigen Körperteile mit oder ohne Dampf, zum Teil auch durch Extraktion (z. B. Benzin-Knochenfett) gewonnen.

Als Extraktionsmittel³ dienen Benzin, seltener Trichloräthylen (Tri), Schwefelkohlenstoff (in Italien und Spanien) und Benzol. Ein Vorzug der Chlorkohlenwasserstoffe besteht in ihrer Feuersicherheit sowie in der geringeren spezifischen und Verdampfungswärme, ihr Mangel in dem hohen spez. Gew., das bei der Verwendung nach Volumen größere Mengen Lösungsmittel als bei Benzin, Benzol usw. beansprucht, ferner in der größeren Giftigkeit der Dämpfe im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln. Schließlich spalten sie bei höherer Temperatur und in Gegenwart von Feuchtigkeit sehr leicht Salzsäure ab, wodurch die Apparatur angegriffen werden kann.

Tabelle 154. Physikalische Eigenschaften der Fettlösungsmittel.

Lösungsmittel	Siede- punkt °C	Spez. Wärme bei etwa 18° cal/g · Grad	Ver- dampfungs- wärme cal/g	d_{20} g/l
Schwefelkohlenstoff .	46,2	0,24	85	1263
Benzin	60—100	0,50	92,3	680—720
Benzol	80,2	0,41	94	880
Tetrachlorkohlenstoff	76,7	0,21	46,6	1594
Trichloräthylen . . .	86	0,23	58	1465

¹ Bokorny: Chem.-Ztg. 35, 630 (1911).

² A. Heiduschka u. G. Kirsten: Pharmaz. Zentralhalle 71, 81 (1930).

³ Siehe H. Wolff: Die Lösungsmittel der Fette, Öle usw. Stuttgart 1922.

Die extrahierten Öle sind in vielen Fällen unreiner und von festerer Konsistenz als die ausgepressten und ausgeschmolzenen, weil die Extraktionsmittel auch färbende feste und harzige Stoffe leicht lösen; z. B. ist das sog. Benzinknochenfett infolge höheren Gehaltes an festen Glyceriden, Kalkseifen und Verunreinigungen gewöhnlich dunkler gefärbt und fester als durch Dämpfen der Knochen gewonnenes, gelbes bis gelbbraunes Knochenfett. (Allerdings werden zur Extraktion auch meist ältere, an sich schon minderwertiges Fett enthaltende Knochen verwendet, vgl. S. 696.) Seit längerer Zeit werden aber auch pflanzliche Öle, für Speisezwecke insbesondere Sojaöl, mit gutem Erfolg durch Extraktion gewonnen.

2. Raffinationsverfahren.

Die rohen Öle werden durch Ablagern (Selbstklärung) oder Filtrieren (Filterpressen, Filtersäcke) von mechanischen Verunreinigungen, wie Schleimteilen, Eiweißstoffen, festen Körpern usw., befreit. Die in den Ölen gelösten färbenden und sonstigen nicht fettartigen Bestandteile (Harz, riechende Stoffe u. a.) werden durch chemische Raffination (Säure- oder Laugenbehandlung) beseitigt; auch durch Behandeln mit Tierkohle, Bleicherden (Fullererde, Kieselgur) oder Torfmull werden die Öle gebleicht und entschleimt.

Manche Öle werden sowohl roh, bzw. nur durch Ablagern geklärt, als auch raffiniert verwendet (z. B. Leinöl und Rüböl).

a) Behandlung mit konz. Schwefelsäure.

Gewisse Öle, wie Rüböl für Brennzwecke, müssen mit Schwefelsäure vorbehandelt werden, deren Konzentration von der Qualität des Öles, der Einwirkungstemperatur usw. abhängig ist. Bei der Einwirkung der konz. Schwefelsäure kann ein Überschuß an Säure, bei zu langer Einwirkungsdauer oder zu hoher Temperatur, leicht erhebliche Mengen Öl in freie Fettsäure, Fettschwefelsäure und Glycerin spalten. Durch nachfolgende Auswaschung mit heißem Wasser werden die Fettschwefelsäuren z. T. in freie Schwefelsäure und Oxyssäuren zersetzt (s. S. 830); zwar wird hierbei die freie Mineralsäure entfernt, dagegen bleiben die Oxyssäuren und die abgespaltenen Fettsäuren im Öl gelöst, so daß die so raffinierten fetten Öle oft mehr freie Säuren enthalten als die rohen Öle. Andere Öle, z. B. Leinöl, werden mit verdünnter Säure oder durch Behandeln mit Bleicherden entschleimt.

b) Beseitigung der freien

Die in den rohen Ölen vorkommenden freien Fettsäuren werden, wenn die Öle zu Speisezwecken oder zur Schmierung feinerer Maschinenteile dienen sollen, mit alkalischen Mitteln (Laugen, Sodalösung) entfernt. Durch die Laugenbehandlung wird auch ein großer Teil der Farbstoffe entfernt, indem die entstandene Alkaliseife (Soapstock) gleichzeitig die Farbstoffe mitreißt. Am deutlichsten macht sich diese Aufhellung beim Cottonöl bemerkbar, indem das fast schwarze Rohöl eine gelbe Farbe annimmt.

Der Soapstock, d. h. die bei der Einwirkung der Lauge auf die freien Säuren gebildete Seife, wird durch geeignete Maßnahmen, wie längeres Rühren, Zusatz von Wasser usw., in eine solche Beschaffenheit gebracht, daß die Seife rasch zu Boden sinkt und dann in warmem Zustand leicht abgezogen werden kann. Die Seife nimmt erhebliche Mengen Neutralöl in sich auf, jedoch können diese Neutralölverluste durch verschiedene Mittel (Zentrifugieren der Seife, Arbeiten mit sehr dünnen Laugenkonzentrationen oder Extraktion des getrockneten Soapstocks¹ mit Fettlösungsmitteln) sehr stark eingeschränkt werden, so daß man bei flüssigen Ölen aus dem Soapstock durch Mineralsäure hochprozentige Fettsäuren von 70% freier Säure abscheiden kann; bei Cocos- und Palmkernfett erzielt man leicht eine Fettsäure mit mindestens 75% freier Säure. Reste freier Fettsäuren und geringe

¹ Holde u. Kind: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 199 (1923).

Seifenreste lassen sich mitunter aus den Ölen auch durch selektiv wirkende Entfärbungspulver entfernen¹.

Ein anderes beachtenswertes Verfahren zur Verminderung der Neutralölverluste, die bei der Laugung stark saurer Öle, z. B. Sulfurolivensäure, sehr hoch sind, besteht in der Entsäuerung mit Ammoniak in Gegenwart von Alkohol bzw. Alkohol und Benzin². Die Reagentien werden im Kreislauf benutzt, da beim Abdestillieren des Alkohols aus der wässrig-alkoholischen Ammoniakseifenlösung die Seife in Ammoniak und Fettsäuren zerfällt. Man erhält so die ursprünglich vorhanden gewesene freie Fettsäure als solche wieder.

Bei dem für säurereiche Fette in Frage kommenden, neuerdings sehr beachteten Weckerverfahren³ entsäuert man durch Abdestillieren der Fettsäuren im Hochvakuum mit überhitztem Dampf. Man entsäuert die Öle ganz oder bis auf 2% freie Säure, welche dann durch Laugen entfernt werden, oder man destilliert auch aus dem durch Zersetzung des Laugen-Soapstocks gewonnenen Fett die freien Säuren ab und verarbeitet das zurückbleibende Neutralöl auf Speiseöle.

Sorgfältig raffinierte Öle enthalten, auf Ölsäure berechnet, etwa 0,15% freie Säure, also bedeutend weniger als die rohen Öle (z. B. rohe Rübsöl 0,7–1,5%, rohe Baumöle, rohe Klauenöle usw. bis zu 28% und darüber, rohe Palmöle bis 100%).

c) Bleichung der Öle mit aktiven Erden oder Kohle.

Die entsäuerten rohen Öle werden meistens im Vakuum getrocknet und z. B. in der Speiseölindustrie mit natürlichen oder künstlichen aktivierten Bleicherden, z. B. Tonsil, Frankonit, Terrana oder Floridin, gebleicht. Die Menge des Bleichmittels, Temperatur und Einwirkungsdauer richten sich nach der Qualität der Öle und dem gewünschten Bleicheffekt. Z. B. genügt für Cocosfett etwa 10 min lange Behandlung mit 0,5–1% Bleicherde bei etwa 100°. Dann wird gekühlt und auf Filterpressen filtriert. Die Bleichpulver nehmen außer den Farbstoffen die noch vorhandenen Seifenreste und sonstige unlösliche Verunreinigungen auf.

d) Desodorierung (Dämpfung).

Riechende Stoffe werden, soweit sie flüchtige Fettsäuren aus ranzigen Ölen sind, durch Behandeln mit Laugen entfernt; die neutralen Riechstoffe werden durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum oder auch mit erwärmten indifferenten Gasen (Kohlensäure, Wasserstoff) abgetrieben, wobei insbesondere Wasserstoff neben desodorierender auch stark aufhellende Wirkung zeigt⁴.

Beim Tran wird Desodorierung durch Polymerisieren oder Hydrieren erreicht. Die Hauptträger des schlechten Geruches der Trane sind Clupanodonsäure und ihre Homologen der Reihe $C_{18}H_{34}-16O_2$, Amine (von Fischeiweiß herrührend) und niedere Fettsäuren⁵. Die Amine können durch Behandlung mit Mineralsäuren unschädlich gemacht werden. Durch längeres Erhitzen der Trane, z. B. auf 250 bis 300° bzw. 150–200°, unter Luftabschluß oder in indifferenten Gasen wird die Clupanodonsäure polymerisiert, und die übelriechenden flüchtigen Verbindungen, werden dabei durch Destillation entfernt⁶.

¹ Bechhold, Gutlohn u. Karplus: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 274 (1923); s. auch Ztschr. angew. Chem. 37, 70 (1924).

² Wilhelm: D.R.P. 425124 (1923); 451360 (1926).

³ Wecker: D.R.P. 397332 (1923); vgl. auch das Verfahren von H. Heller: H. Schönfeld: Neuere Verfahren zur Raffination von Ölen und Fetten, S. 43. Berlin: Allgem. Industrie-Verlag 1931.

⁴ Bei dem Verfahren von Brücke wird zum ersten Male versucht, Neutralisation, Bleichung und Dämpfung in einem Prozeß zu vereinigen. Zu diesem Zweck werden die mit Bleicherden versetzten Fette mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum behandelt (s. Ubbelohde: Handbuch, 2. Aufl., Bd. 1, S. 746).

⁵ Tsujimoto: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 20, 8 (1913).

⁶ F. Bergius: D.R.P. 294778 (1912); E. Böhm: Seifensieder-Ztg. 46, 577 (1919).

Das sog. Persapolverfahren von Stiepel¹ und die Ausläufer dieses Verfahrens beziehen sich auf die Desodorierung von Tran und anderen Ölen in Form ihrer Seifen, welche bei höheren Temperaturen von 200° und darüber unter Druck bei strömendem Dampf desodoriert werden.

Gebleicht und desodoriert werden Öle auch durch oxydierende Stoffe: Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Bichromat und Salzsäure, unterchlorigsaure Alkalien², Natriumchlorat, Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure, Ozon, Perborate, Percarbonate, Peroxol (Kaliumpersulfat), organische Superoxyde, z. B. Lucidol (Benzoylsuperoxyd) usw., oder auch, z. B. Knochenöle, nur durch Einwirkenlassen von Luft und Sonnenlicht oder von Uviollicht.

Vereinzelt werden auch Zinkstaub und Schwefelsäure, schweflige Säure oder saures schwefligsaures Natron, welche den Farbstoff durch Reduktion zerstören, zum Bleichen benutzt; doch dunkeln durch Reduktion gebleichte Öle infolge Oxydation häufig wieder nach. Mit gutem Erfolg sollen Salze der hyposchwefligen Säure, z. B. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (Blankit), ferner Decrolin (Zinkhyposulfit und CH_3O) benutzt werden³. Schwierig zu entfernende färbende Eisensalze sollen durch Behandeln mit niederen organischen Säuren und Auswaschen der entstandenen wasserlöslichen Komplexsalze beseitigt werden können⁴.

3. Übersicht über Gewinnung, Reinigung und Verwendung der wichtigsten Fette.

a) Pflanzenfette.

Olivenöl wird durch Auspressen der zerkleinerten Oliven hergestellt, und zwar zuerst kalt (1. Pressung) auf Hand-Spindelpressen, dann meist warm auf hydraulischen Pressen (2. Pressung). Durch nochmaliges (3.) Pressen der Rückstände mit warmem Wasser wird das sog. Lampantöl oder Lavatöl gewonnen. Die Rückstände dieser Pressung enthalten noch etwa 10% Öl, die mit Schwefelkohlenstoff extrahiert werden und die stark sauren und stark grün gefärbten Sulfuröle geben. Aus dem Schlamm der Absatzgefäße des Fruchtwassers gewinnt man die stark sauren und oxydierten Tournanteöle (sog. „Höllenoil“). Als Speiseöle dienen nur Öle erster Pressung mit niederem Säuregehalt. Die Öle zweiter Pressung mit 1–8% freier Säure sowie die Lampantöle müssen vor ihrer Verwendung als Speiseöl raffiniert werden. Den raffinierten Ölen setzt man vor dem Verkauf an den Konsumenten kleine Mengen nichtraffinierter Öle zu, um dem Raffinat den charakteristischen Geruch und Geschmack des natürlichen Öles wiederzugeben.

Auch die extrahierten Olivenöle, wie die Sulfuröle, sind trotz ihres hohen Fettsäuregehaltes nach Raffination für Speisezwecke verwendbar, doch müssen sie in diesem Falle in Italien als Sanza-Olivenöl, bzw. als Olio d'oliva della seconda lavorazione deklariert und mit 10% Sesamöl, zur leichteren Unterscheidung von raffinierten Lampantölen, versetzt werden; sie werden aber hauptsächlich zur Herstellung der grünen Marseille-Seifen, von Textillseifen und nach Reinigung auch als Brennöle verwendet. Die Tournanteöle werden sulfoniert und dienen dann zur Herstellung der für die Textilindustrie wichtigen Ölbeizen, s. S. 901.

Erdnußöl. Gewöhnlich durch Pressen aus den geschälten Erdnüssen gewonnen. Während die kleineren Betriebe noch streng zwischen erster und zweiter Pressung unterscheiden, wird in den Großbetrieben nur eine Qualität Rohöl erzeugt, die immer raffiniert wird. Durch Desodorierung erhält man ein fast geruch- und geschmackloses Speiseöl, das in Südfrankreich das Olivenöl fast verdrängt hat und in den nordischen Ländern wegen seiner Billigkeit das meist gebrauchte Speiseöl darstellt. Große Mengen werden für die Margarineindustrie gehärtet.

¹ C. Stiepel: D.R.P. 305702 (1916).

² B. Lach: Die Öl- u. Fettind. Wien 1, 363, 389, 414 (1919); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 26, 164 (1919).

³ Steinau: Chem.-Ztg. 45, 559 (1921); nach E. Myhrvang: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 56 (1923), sollen sich Blankit und Decrolin besser zur Bleichung von freien Fettsäuren und Seifen als von neutralen Fetten eignen.

⁴ Elektro-Osmose A.-G.: D.R.P. 309157 (1917).

Sesamöl wird durch Pressung gewonnen und als Speiseöl, als Zusatz zur Margarine und als Seifenöl verwendet.

Baumwollsaamenöl. Die von Fasern und Schalen befreiten Kerne werden warm gepreßt. Das je nach der Qualität der Kerne gelbe bis dunkelbraune Rohöl gibt, vom Farbstoff durch Überschuß an Lauge befreit, als Nebenprodukt (s. o.) einen fast schwarzen Soapstock. Das neutrale Öl wird durch Behandeln mit Bleicherden auf den gewünschten Grad der Helligkeit gebracht und nach Bedarf auch von den Glyceriden der festen Fettsäuren durch Abkühlung und Krystallisation befreit (Winteröl). Verwendung findet das raffinierte Cottonöl zur Herstellung von Kunstschmalz, Compound lard, in der Margarineindustrie, zur Härtung. Die Verwendung des dunklen Soapstocks für helle Seifen stellt auch heute noch ein ungelöstes wichtiges Problem dar.

Rüböl. Wird durch Pressen gewonnen und als Brennöl nach Raffination mit konz. Schwefelsäure oder als Speiseöl, roh oder mit Lauge raffiniert, verwendet.

Sojaöl wird in den kleinen Betrieben durch Pressung, in den großen Werken fast ausschließlich durch Extraktion mit Benzin gewonnen. Die im rohen Sojaöl enthaltenen großen Mengen Phosphatide (Lecithin) und Schleimstoffe erschweren zwar die Raffination, jedoch bildet das Lecithin ein wertvolles Nebenprodukt, welches gereinigt als Zusatz zur Margarine Verwendung findet (s. auch S. 671). Das wie üblich durch Laugen, Bleicherden und Dämpfen raffinierte Öl findet im weitesten Maße als Speiseöl und als Zusatz zu Margarine Verwendung. Ein Teil wird gehärtet, ein anderer Teil dient mit zur Herstellung von Schmierseifen.

Leinöl wird fast ausschließlich durch Pressung gewonnen. Das rohe Leinöl enthält größere Mengen Schleimstoffe, die vor seiner Verarbeitung zu Firnis und Standöl mit Schwefelsäure oder Bleicherde (S. 692) entfernt werden. Als Speiseöl wird es in der Regel gar nicht, zuweilen wie die anderen fetten Öle mit Lauge raffiniert.

Maisöl wird in großen Mengen aus Maiskeimen durch Pressung gewonnen; Verwendung: raffiniert als Speiseöl, ferner zur Härtung und zur Seifenerzeugung.

Sonnenblumenöl. Gewinnung durch Pressung und Extraktion. Verwendung roh und raffiniert als Speiseöl, für Seifen und zur Härtung.

Holzöl. Die Nüsse, welche das Holzöl enthalten, werden getrocknet, geröstet, dann gemahlen und gepreßt. Das frische Holzöl ist schwach gelblich und fast ohne Geruch, beim Liegen an der Luft nimmt es den charakteristischen Holzölgeruch an. Die Reinigung beschränkt sich meist nur auf ein Abkochen auf Wasser, um die Schleimstoffe zu entfernen. Holzöl ist giftig, für Speisezwecke ungeeignet. Verwendet wird es zu Firnissen, Lacken, Kitten usw. (s. S. 918).

Kakaobutter wird sowohl durch Pressung als auch durch Extraktion gewonnen. Preßbutter gilt der Extraktionsbutter gegenüber als höherwertig, hauptsächlich wohl deshalb, weil in Deutschland die Kakaobohnen zunächst immer gepreßt und nur die Rückstände, Schalen, Abfälle u. dgl. extrahiert werden. Sie wird hauptsächlich bei der Schokoladenfabrikation, daneben noch in der Pharmazie als Basis für Salben verwendet. Wegen ihres hohen Preises wird Kakaobutter sehr häufig verfälscht (s. S. 818).

Cocosfett wird meistens durch Pressung des getrockneten Kernes der Cocosnuß (Coprah) gewonnen. Das beste (nicht raffinierte) Öl wird als „Cochinöl“ bezeichnet. Die beste im Handel befindliche Coprah ist die Ceyloncoprah, obwohl die Plantagencoprah aus Holländisch-Indien ihr den Rang streitig macht. Als schlechteste Qualität gilt Sansibar-Coprah. Für Speisezwecke wird Cocosfett raffiniert. Für gewisse technische Zwecke, z. B. Toiletteseifen und kaltgerührte Seifen, sind nur Cochinöle brauchbar.

Palmkernfett wird aus den Kernen der Früchte der Ölpalme, *Elaeis guineensis*, und zwar wie Cocosfett fast nur durch Pressen gewonnen. Zur Verwendung als Speisefett wird es raffiniert. In der Seifenfabrikation dient es wie Cocosfett für Kernseifen auf Leimniederschlag und für hochgefüllte Leimseifen.

Palmöl (Palmfett) wird in den Tropen durch Auskochen des Fruchtfleisches der Ölpalme mit Wasser gewonnen. Die Qualitäten sind je nach dem Herkunftsland sehr verschieden. Die meisten Palmöle sind weitgehend gespalten, oft enthalten sie bis 80% freie Säure. Nur das besonders sorgfältig hergestellte Sumatrapalmöl enthält nicht mehr als 4—8% freie Säure, so daß es nach Raffination als Speisefett

Verwendung finden kann. Wegen seines hohen Gehalts an Carotin (s. S. 675) wird es insbesondere auch als Zusatz zu Margarine verwendet. Die sauren Palmöle werden in der Stearin- und Seifenindustrie benutzt.

Ricinusöl. Gewinnung meistens durch Pressung bei etwa 80°, selten durch Extraktion. Die zweiten und dritten Pressungen liefern dunklere und minderwertige Öle. Das sehr giftige Ricin (s. S. 690) geht nicht in das Öl über.

Die Extraktion der Samen geschieht mit Schwefelkohlenstoff, Alkohol oder heißem Benzin. Das Öl wird zur Ausscheidung von Eiweiß und Schleim mit Wasser gekocht, durch Absitzenlassen unter Luft- und Lichtabschluß geklärt und durch Filtration über Knochenkohle gebleicht; es findet Verwendung zu Seifen und Türkischrotölen sowie als Abführmittel und als Motorenschmieröl.

b) Tierische Fette.

Fischtrane, Waltrane usw. werden an Bord der Fangschiffe direkt aus dem Speck der Tiere ausgeschmolzen und dann an Land raffiniert. Ein Hauptverwendungsgebiet für Trane ist die Härtingsindustrie zur Herstellung der geruchlosen Hartfette für Margarine und Seifen. Für Speisewecke wird ausschließlich Waltran gehärtet, für technische Zwecke Sardinentrane, Robbentrane, Herings-trane usw. Die Trane selbst werden zum Fetten des Leders gebraucht. Desodorierte Trane finden Verwendung in der Seifenfabrikation.

Fischleberöle. Die für pharmazeutische Zwecke wichtigen Leberöle, hauptsächlich Dorschleberöle, werden aus den Lebern dieser Fische durch Auspressen in der Kälte gewonnen. Man führt sie, um die Vitamine nicht zu schädigen, ohne Raffination dem Konsum zu.

Talg. Speisetalg oder premier jus wird durch Ausschmelzen des Fettgewebes der Rinder auf warmem Wasser, technischer Talg durch Abkochen des Fettgewebes auf verdünnter Schwefelsäure oder durch Kochen unter Druck gewonnen. Speisetalg wird zur Abtrennung des Oleomargarins warm gepreßt. Der feste Preßrückstand kommt als Oleo stock oder Preßtalg in den Handel. Verwendung: Oleomargarin und Premier jus in der Margarineindustrie (die ersten Marken der Margarine enthalten überwiegend Oleomargarin); Preßtalg für sog. Ziehmargarine, eine hochschmelzende Margarine für Backzwecke; technischer Talg zur Herstellung von Seifen, Olein, Stearin usw.

Knochenfette¹. Sud- oder Knochenfette sind gelb bis gelbbraun, fast geruchlos. Die frischen, in den Schlächtereien abfallenden, bis zu 16% Fett enthaltenden Knochen werden zerkleinert und im Autoklaven mit Dampf bei 4–6 at ausgekocht. Der Rückstand dient zur Düngemittelfabrikation.

Extraktionsknochenfette. Aus den nicht mehr im frischen Zustand befindlichen Abfallknochen wird das technische dunkle, oft übelriechende Knochenfett durch Auskochen unter Druck oder durch Extraktion mit Lösungsmitteln gewonnen. Bei der Extraktion erzielt man höhere Ausbeute (15–17%) mit nur 0,5–1% Fettrückstand in den Knochen gegenüber 12–14% Ausbeute mit 1,5–3% Fettrückstand beim Dampfverfahren. Ein Vorzug der Extraktionsmethode besteht auch in der völligen Erhaltung der Leimsubstanz der Knochen.

Klauenöl. Die Rinderfüße werden durch Ausdämpfen auf Klauenöl für feinere Schmierzwecke, z. B. Chronometer, verarbeitet.

Abwässer- und Fäkalfette. Die Abwässer der Haushalte, der großen Spitäler, Kasernen, Hotels, Schlachthäuser usw. enthalten große Mengen von Fetten. Zu ihrer Gewinnung werden in die Abwasserabläufe Fettfänger eingebaut, in denen sich das Fett sammelt. Die Mengen des so gewonnenen Fettes sind sehr groß, sie können daher bei großer Fettknappheit für die Seifenherzeugung wichtig werden. In normalen Zeiten haben diese sehr unreinen ranzigen Fette aber wenig Wert; sie werden in der Seifenindustrie und nach Reinigung und Verseifung mit konz. Schwefelsäure auch zur Herstellung von Fettsäuren benutzt.

¹ S. auch H. Eckart: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 44, 1 (1922); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 53 (1923).

II. Gewinnung von Fettsäuren durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen.

Die bekannten Methoden der organischen Chemie zur Synthese von Fettsäuren (vgl. S. 717) sind für die technische Gewinnung der höheren Fettsäuren, wie sie in Fetten vorkommen, aus wirtschaftlichen Gründen nicht verwendbar. Auch die direkte Oxydation der Kohlenwasserstoffe mit Chemikalien, wie Bichromat-Schwefelsäure¹, Salpetersäure², Salpetersäure-Schwefelsäure³, Chromylechlorid⁴, Natriumperoxyd⁵, Stickoxyden⁶, oder ihre Überführung in Säuren durch Chlorierung und Alkalischemelze⁷ ist für technische Zwecke zu kostspielig.

Dagegen sind die Verfahren zur direkten Oxydation des Paraffins mit Luft, Sauerstoff oder Ozon, meist bei Gegenwart von Katalysatoren, in Zeiten der Fettknappheit weitgehend technisch durchgebildet worden; zwar kommen auch sie bei den gegenwärtigen Preisverhältnissen von Paraffin und Fettsäuren zur Gewinnung von Fettsäuren allein nicht in Betracht, jedoch besteht — nach den zahlreichen Patentanmeldungen über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte zu urteilen — noch immer ein gewisses Interesse an der Gewinnung der neutralen Oxydationsprodukte (Ester, Lactone, Alkohole, Ketone), welche wegen ihres zum Teil wachsähnlichen Charakters als Ersatzstoffe für die wesentlich teureren Naturwachse (Bienenwachs, Carnaubawachs) verwendet werden können.

Das erste Patent zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit Luft stammt von Schaal⁸ aus dem Jahre 1884. Er oxydierte zwischen 150 und 400° siedende Kohlenwasserstoffe mit Druckluft unter Anwendung von Alkalien als Katalysatoren. Die Ausbeuten an Säuren waren sehr mäßig.

In technischem Maßstabe wurde die Oxydation des Paraffins zuerst von D. Fanto & Co., Pardubitz⁹, durch Blasen mit Luft bei 150° ausgeführt. In etwa 15—18 Tagen war das Paraffin zu 60% oxydiert. Das Reaktionsprodukt war dunkel und stark riechend und gab dunkle, aber gut schäumende Seifen. Weitere Durcharbeitung dieser Methode gab besonders günstige Resultate bei Anwendung geeigneter Katalysatoren, wie Manganstearat¹⁰, Vanadinsalze¹¹, Stearinsäure¹² oder

¹ C. H. Gill u. E. Meusel: Journ. chem. Soc. London [2] **6**, 466 (1868); C. **1869**, 305; Strache: D.R.P. 344877 (1917).

² Hofstädter: Liebigs Ann. **91**, 326 (1854).

³ Willigk: Ber. **3**, 138 (1870); Champion u. Pellet: Compt. rend. Acad. Sciences **74**, 1576 (1872); Ber. **5**, 647 (1872); Pouchet: Compt. rend. Acad. Sciences **79**, 320 (1874); Worstall: Amer. chem. Journ. **20**, 202 (1898); W. Markownikoff: Journ. Russ. physikal.-chem. Ges. (russ.) **31**, 47 (1899).

⁴ Klimont: Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie, 1922, S. 141; s. auch Engler-Höfer: Das Erdöl, 1. Aufl., Bd. 1, S. 537.

⁵ B. Bendix: F.P. 446009 (1912).

⁶ Ch. Gränacher: Schweiz.P. 87205 (1919); Helv. chim. Acta **3**, 721 (1920); Gränacher u. P. Schaufelberger: ebenda **5**, 392 (1922).

⁷ Schrauth: D.R.P. 327048 (1914). ⁸ Schaal: D.R.P. 32705 (1884).

⁹ D. Fanto & Co.: Schweiz.P. 82057 (1916); s. auch M. Bergmann: Ztschr. angew. Chem. **31**, 69, 115, 148 (1918).

¹⁰ Ubbelohde, Eisenstein u. Kelber: Mitt. Dtsch. Forsch.-Inst. Textilstoffe, Karlsruhe **1918**, 109; Ubbelohde, Eisenstein u. Lauterbach: ebenda **1919**, 150.

¹¹ H. H. Franck: Chem.-Ztg. **44**, 309 (1920).

¹² Schicht u. Grün: D.R.P. 385375 (1919).

bereits geblasenes Paraffin¹; auch ohne Katalysator, aber unter starkem Luftdurchleiten bei höherer Temperatur (160°) wurden gute Ausbeuten an Oxydationsprodukten (Säuren, Alkohole, Ester) erzielt².

Bei anderen Verfahren benutzt man als Katalysatoren z. B. Alkalimetalle³, Alkalien⁴, alkalische Erden⁵, Nickeloxyd⁶, Manganresinat⁷, Blei⁸, Bleiäthyl⁹, Quecksilberoxyd¹⁰, Platin¹¹, Palladium¹¹, Sulfosäuren¹², Alkalioxalate und -halogenide¹³, roten Phosphor¹⁴, Stickstoffbasen¹⁵ und Borate¹⁶. Über größere technische Bedeutung dieser Verfahren ist nichts Näheres bekannt.

Außerordentlich eingehend wurde der Verlauf der Oxydation des Paraffins mit Sauerstoff oder Ozon unter erhöhtem Druck von F. Fischer und seinen Mitarbeitern¹⁷ untersucht.

Wieder andere Verfahren betreffen die Gegenwart von Wasser¹⁸, den Zusatz von Stickoxyden¹⁹, die Verwendung von reinem Sauerstoff²⁰ (der aber explosive Reaktionsprodukte gibt), die Anwendung von ultravioletten²¹ Strahlen, die Verwendung besonders geformter Körper zur Vergrößerung der Oberfläche²², sowie besonders feine Verteilung während der Oxydation²³ und schließlich die elektrochemische²⁴ Oxydation.

Harries, Koetschau und Fonrobert²⁵ erhielten durch Ozonisierung aus Braunkohlenteer-Paraffin nicht explosive Ozonide, die durch Behandlung mit Laugen in Fettsäuren (bzw. Seifen), Aldehyde, Ketone und Alkohole übergeführt werden konnten. Eine technische Ausnützung dieser Verfahren scheiterte unter anderem an den Kosten des Ozons.

Paraffin²⁶ liefert bei der Oxydation nach allen diesen Methoden dunkle, etwa den Cocosfettsäuren entsprechende und mehr oder weniger stark riechende Fettsäuren.

¹ Schmidt: E.P. 109386 (1917), unter Mitverwendung von HgO; Zerner: Chem.-Ztg. 54, 257, 279 (1930).

² Zerner: l.c.; F. Schulz: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 19, 300 (1911); 20, 3 (1912), bei 300°; D. Fanto & Co.: l.c.; Grün u. Wirth: Ber. 53, 987 (1920); Grün u. Ulbrich: Ztschr. angew. Chem. 36, 125 (1923).

³ F. Bayer & Co., Leverkusen: D.R.P. 346520 (1917).

⁴ Schaal: l.c.; Schicht u. Grün: D.R.P. 385375 (1919).

⁵ Schicht u. Grün: s.o.; Zerner: l.c. ⁶ Mathesius: D.R.P. 350621 (1916).

⁷ C. Kelber: Ber. 53, 66 (1920). ⁸ H. H. Franck: Chem.-Ztg. 44, 309 (1920).

⁹ T. E. Layng u. M. A. Youker: Ind. engin. Chem. 20, 1048 (1928); vgl. Brennstoff-Chem. 9, 318 (1928).

¹⁰ Chem. Fabrik Troisdorf, Hülsberg u. Seiler: Holl.P. 6151 (1917).

¹¹ A. Wohl: F.P. 532163 (1921).

¹² Schaffner: D.R.P. 377855 (1921), als Emulgierungsmittel des Paraffins in Wasser während der Oxydation.

¹³ A. Riebeckische Montanwerke: D.R.P. 523518 (1928).

¹⁴ I. G. Farbenindustrie: E.P. 322437 (1928).

¹⁵ I. G. Farbenindustrie: Amer.P. 1762688 (1928).

¹⁶ I. G. Farbenindustrie: D.R.P. 502433 (1927).

¹⁷ Gesamt. Abhandl. Kenntn. Kohle 4, 26—133 (1919); F. Fischer u. W. Schneider: Ber. 53, 922 (1920), unter Mitverwendung von Soda; s. auch Mathesius: l.c.; Schweizerische Sodafabrik Zurzach, Schweiz.P. 95508 (1921).

¹⁸ Hülsberg u. Seiler: l.c.; Kliva: D.R.P. 382496 (1917).

¹⁹ I. G. Farbenindustrie: E.P. 324492 (1928); F.P. 677859 (1929); 697595 (1930); s. auch Gränacher: l.c.

²⁰ H. H. Franck: l.c.; Hülsberg u. Seiler: l.c.

²¹ Grey: Amer.P. 1158205 (1911).

²² Badische Anilin- u. Sodafabrik: D.R.P. 405850 (1921).

²³ D.E.A.: D.R.P. 390237 (1919).

²⁴ I. A. Atanasiu: Bulet. Chim. pura aplicata, Bukarest 31, 75 (1929); C. 1930, II, 1346.

²⁵ Harries, Koetschau u. Fonrobert: Chem.-Ztg. 41, 117 (1917); Ber. 52, 65 (1919); Harries u. Koetschau: D.R.P. 324663 (1916), 332478 (1916), 332594 (1917).

²⁶ Grün: l.c.; Zerner: l.c.; Harries: l.c.; Hebler: Erdöl u. Teer 4, 333 (1928).

Schwieriger ist die Oxydation der Schmieröle¹. Ungereinigt verharzen sie bei der Oxydation sehr leicht und geben deshalb sehr schlechte Ausbeuten an Säuren. Mit viel Schwefelsäure oder mit schwefliger Säure vorgereinigt, verharzen sie bei der weiteren künstlichen Oxydation nicht mehr, da bei der Vorbehandlung die mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe entfernt werden. Die aus Schmierölen gewonnenen Fettsäuren sind aber ihres widerlichen Geruches wegen für Seifen nicht verwendbar, obwohl sie gut schäumen. Versuche, den Geruch zu beseitigen, sind bis jetzt gescheitert.

Die Versuche, auch die niedrigsiedenden Anteile des Erdöles in Fettsäuren überzuführen, gelangen nach Entfernung der ungesättigten Bestandteile derselben mit kleinen Ausbeuten².

Die bei der Durcharbeitung der Verfahren gewonnenen Erfahrungen wurden später bei der Aufarbeitung des Montanwachses³ mit Erfolg verwertet.

Bei der Oxydation des Paraffins entstehen, wie erwähnt, außer den Fettsäuren Alkohole, Aldehyde, Ketone, Lactone und Ester. An Fettsäuren finden sich sowohl wasserlösliche wie unlösliche von verschiedenen Mol.-Gew. vor.

So ergab eine Untersuchung⁴ das Vorhandensein von 40% Unverseifbarem, 40% wasserunlöslichen Säuren und 20% wasserlöslichen Säuren. Eine andere Untersuchung⁵ ergab, daß die abgeschiedenen Fettsäuren zu über 80% aus Säuren vom Mol.-Gew. 145—300 bestanden und von diesen 50% wieder niedriger waren als C_{14} . Wahrscheinlich lagen auch Fettsäuren mit Seitenketten vor.

Aus den Reaktionsprodukten isoliert wurden eine Säure $C_{11}H_{22}O_2$ vom Schmelzpunkt 53,7°, eine Isopalmitinsäure $C_{16}H_{32}O_2$ vom Schmelzpunkt 38,4°, sog. Lignocerinssäure vom Schmelzpunkt 80°* und eine Reihe Fettsäuren mit ungerader Kohlenstoffatomzahl⁶.

Alkohole, Aldehyde, Ketone und Ester wurden nachgewiesen, aber nicht rein isoliert.

Die erhaltenen Säuren können nach Reinigung zur Herstellung von Seifen Verwendung finden.

Erwähnt seien noch die Versuche Willstätters⁷, die natürlichen Fettsäuren durch hydrierte cyclische Säuren zu ersetzen. Zusammenfassende Abhandlungen über die Oxydation der Kohlenwasserstoffe s. Kelber⁸, Schulz⁹, Hebler (l. c.) und Zerner (l. c.).

¹ Zerner: l. c.

² Mit Zinkstearat als Katalysator, G. Teichner: F.P. 521228 (1920).

³ F. Fischer u. Tropsch: D.R.P. 346362 (1917); Chem.-Ztg. **46**, 406 (1922). I. G. Farbenindustrie: D.R.P. 498598 (1924), Oxydation von Montanwachs-Holzölmischungen.

⁴ Zerner: l. c. ⁵ G. Collin: Journ. Soc. chem. Ind. **49** T, 333 (1930).

* M. Bergmann: Ztschr. angew. Chem. **31**, 69 (1918); über Lignocerinssäure vgl. S. 622.

⁶ F. Fischer u. Schneider: l. c. ⁷ Willstätter: D.R.P. 336212 (1919).

⁸ Kelber: Ber. **53**, 66 (1920).

⁹ Schulz: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **19**, 300 (1912).

C. Analytische und präparative Arbeiten.

(Bearbeitet von W. Bleyberg unter Mitwirkung von F. Wittka und G. Weiss.)

I. Ermittlung der Zusammensetzung von Fettsäuregemischen.

1. Abtrennung einzelner Fettsäuregruppen.

Zur näheren Kennzeichnung von Fettsäuregemischen werden diese — sowohl für technisch-analytische wie auch für wissenschaftliche Zwecke — in der Regel zunächst gruppenweise zerlegt. Die Hauptgruppen sind die gesättigten Säuren einerseits, die ungesättigten Säuren andererseits. Da bei den meisten Fetten die gesättigten Säuren fest (Palmitin-, Stearinsäure usw.), die ungesättigten flüssig (Öl-, Linol-, Linolensäure) sind, so wurden die älteren Verfahren meist nach rein physikalischen Gesichtspunkten — Trennung der schwerlöslichen festen Säuren (bzw. ihrer gleichfalls schwerlöslichen Salze) von den leichtlöslichen flüssigen Säuren (bzw. ihren Salzen) durch Behandlung mit Lösungsmitteln — ausgearbeitet. Bei Anwesenheit niederer gesättigter Säuren (Butter-, Capron-, Capryl-, Isovaleriansäure) oder fester ungesättigter Säuren (Eruca-, Isoölsäure) sind aber die Gruppentrennungen fest-flüssig und gesättigt-ungesättigt nicht mehr identisch; zur Durchführung der letzteren Trennung sind daher chemische Methoden — z. B. Oxydation oder Bromierung der ungesättigten Säuren — erforderlich.

a) Verfahren zur Trennung der bei gewöhnlicher Temperatur festen von den flüssigen Säuren.

Zu diesem Zweck wurden folgende Löslichkeitsunterschiede benutzt (wobei stets die Salze der flüssigen Säuren leichter löslich sind): Löslichkeit der Bleiseifen in Äther¹, in Benzol (Farnsteiner) oder in Alkohol (Twitchell), der Ammonseifen in Aceton² oder in wässrigem Ammoniak³, der Kaliseifen in Aceton⁴ oder in alkoholischer Kalilauge⁵, der Lithiumseifen⁶, der Thalliumseifen⁷, sowie der Magnesiumseifen⁸ in Alkohol.

Eine genaue quantitative Trennung kann bei keinem dieser Verfahren erzielt werden, weil die Löslichkeitsunterschiede zwischen den Salzen der flüssigen und denen der niedriger schmelzenden festen Säuren (Caprinsäure,

¹ Varrentrapp: Liebigs Ann. **35**, 197 (1840); s. auch Gusserow: ebenda **27**, 153 (1828).

² Bull u. Fjellanger: Apoth.-Ztg. **31**, 55 (1916); s. Falciola: Gazz. chim. Ital. **40**, 217 (1910); Meigen u. Neuberger: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 337 (1922).

³ David: Compt. rend. Acad. Sciences **151**, 756 (1910).

⁴ Fachini u. Dorta: Chem.-Ztg. **34**, 994 (1910); **38**, 18 (1914).

⁵ Niegemann: Ztschr. angew. Chem. **30**, 205 (1917).

⁶ Partheil u. Ferié: Arch. Pharmaz. **241**, 545 (1903).

⁷ Meigen u. Neuberger: l. c.; Holde, Selim u. Bleyberg: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **44**, 277, 298 (1924).

⁸ A. W. Thomas u. Chai-Lan Yu: Journ. Amer. chem. Soc. **45**, 113, 129 (1923); C. **1923**, II, 638, 639.

Laurinsäure, Erucasäure) nicht groß genug sind und bei Fettsäuregemischen gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussungen stattfinden, wobei zum Teil auch Mischsalze aus festen und flüssigen Säuren gebildet werden.

Am meisten verwendet wird zur Zeit das Verfahren von Twitchell (s. u.), daneben in Deutschland auch das zollamtlich maßgebende Farnsteinersche Verfahren (s. u.); auch mit dem noch weiter zu bearbeitenden Thalliumsalzverfahren wurden gelegentlich gute Ergebnisse erzielt. Von einer näheren Beschreibung der übrigen Verfahren sei hier aus Raumgründen abgesehen¹.

α) Bleisalzverfahren von Twitchell². Während bei den älteren Verfahren von Varrentrapp und Farnsteiner zunächst die gesamten Fettsäuren in die Bleiseifen übergeführt, diese isoliert und dann mit Äther bzw. Benzol behandelt werden, wird bei dem Twitchell-Verfahren zur alkoholischen Lösung der Fettsäuren nur wenig mehr Bleiacetat zugesetzt, als zur Fällung der festen Säuren nötig ist. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, daß nunmehr die Bleisalze der festen Säuren im wesentlichen nicht von den Bleisalzen der flüssigen Säuren, sondern von den in Alkohol sehr leicht löslichen freien flüssigen Säuren zu trennen sind:

(Wizöff) Die Fettsäuren aus 2—3 g festem Fett, bzw. aus 5—10 g Öl werden in heißem Alkohol gelöst und mit einer heißen Lösung von etwa 1,5 g Bleiacetat (äquivalent etwa 2,3—2,4 g Fettsäuren) in Alkohol versetzt. Man läßt das Gemisch (etwa 100 ccm) langsam erkalten und am besten über Nacht stehen. Die über den Bleiseifen stehende klare Flüssigkeit muß noch Blei enthalten, d. h. mit Schwefelsäure eine deutliche Fällung geben, sonst muß nochmals Bleiacetatlösung zugesetzt werden. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen, bis das Filtrat beim Verdünnen mit Wasser klar bleibt. Man spült ihn dann mit etwa 100 ccm Alkohol in ein Becherglas, setzt 0,5 ccm Eisessig dazu, bringt ihn durch Kochen in Lösung und läßt auf 15° abkühlen. Die beim Erkalten wieder ausfallenden Bleiseifen werden wie oben abfiltriert, gewaschen und mit verdünnter HNO₃ unter Zusatz von Äther zersetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden nach Trocknen, Filtrieren und Eindampfen der Ätherlösung bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet.

Die in dem zuerst ausfallenden Niederschlage enthaltenen, auch bei längerem Waschen mit Alkohol und Äther nicht entfernbaren Bleisalze flüssiger Säuren werden durch das Umkrystallisieren aus eisessighaltigem Alkohol beseitigt.

Die so erhaltenen festen Fettsäuren aus verschiedenen Ölen haben Jodzahlen von 0,5—1,75; nur diejenigen aus Talg zeigen mitunter Jodzahlen von 4—5, diejenigen aus gehärteten Fetten haben bedeutend höhere Jodzahlen (s. S. 829). Die feste ungesättigte Erucasäure wird nur zum Teil³ (etwa 80%) mit den festen Säuren gefällt.

Bei Gegenwart polymerisierter Öle sind die ausgefallenen Bleiseifen in heißem Alkohol nicht völlig löslich. Die unlöslichen Anteile sind wahrscheinlich die Bleisalze der polymerisierten Fettsäuren, die vielleicht auf diesem Wege ungefähr bestimmt werden könnten.

Die Twitchell-Methode wurde durch die direkte Herstellung der Bleiseifen aus den mit Alkali verseiften Fetten und Ölen⁴ ohne vorangehende

¹ Näheres siehe z. B. 6. Aufl. dieses Buches, S. 524—528.

² Twitchell: Journ. Ind. engin. Chem. 13, 806 (1921).

³ Amberger u. Wheeler-Hill: Ztschr. Unters. Lebensmittel 54, 431 (1927).

⁴ W. F. Baughman u. G. S. Jamieson: Oil Fat Ind. 7, 331 (1930); s. auch Großfeld: Ztschr. Unters. Lebensmittel 59, 237 (1930), welcher unter Zusatz von Wasser die Bleisalze fällt und krystallisiert, u. Cocks, Christian u. Harding: Analyst 56, 368 (1931), welche, statt aus Alkohol umzukrystallisieren, die Bleisalze mit Petroläther auswaschen.

Abscheidung der Fettsäuren vereinfacht. Die zweckmäßigste Ausführung¹, allerdings unter Anwendung eines Überschusses an Bleiacetat, ist folgende:

Eine etwa 1,5 g feste Fettsäuren enthaltende Substanzmenge, aber nicht mehr als 6 g, wird mit 40 ccm alkoholischer KOH (40 g im Liter; Alkohol 95%ig) verseift und dann mit Eisessig gegen Phenolphthalein, mit einem Tropfen Eisessig im Überschuß, neutralisiert. Die Lösung wird mit Alkohol (95%ig) auf 150 ccm aufgefüllt, zum Kochen gebracht und mit einer kochenden Lösung von 5 g Bleiacetat in 50 ccm Alkohol (95%ig) gefällt. Man kühlt langsam auf Zimmertemperatur ab, läßt über Nacht bei 15° stehen, filtriert den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol, bis das Filtrat mit Wasser keine Fällung mehr gibt. Weitere Behandlung wie oben.

Zur Isolierung der flüssigen Fettsäuren aus der essigsäuren alkoholischen Lösung kocht man diese zunächst mit starker Lauge, um die darin etwa enthaltenen Fettsäure-äthylester, die sich bei der Behandlung mit Alkohol und Essigsäure leicht bilden, zu verseifen, und scheidet nach Abdampfen des Alkohols aus der Seifenlösung, immer unter Einhaltung von Vorsichtsmaßnahmen zur Vermeidung einer Oxydation, die flüssigen Fettsäuren ab.

β) Bleisalzverfahren von Farnsteiner² (deutsche zollamtliche Methode)³: In Benzol sind in der Kälte nur die Bleisalze der flüssigen Säuren, in der Hitze auch diejenigen der festen Säuren löslich. Nach Farnsteiner löst man daher die gesamten Bleiseifen in kochendem Benzol und läßt die schwerlöslichen Seifen bei + 8° auskrystallisieren.

Etwa 4 g der Probe werden mit 50 ccm 0,5-n alkoholischer KOH im Erlenmeyerkolben (300 ccm) unter Einleiten von H₂ (zwecks Vermeidung von Oxydation) verseift. In die heiß mit Essigsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein neutralisierte Lösung wird eine kochende Lösung von 3 g Bleiacetat in 180 ccm Wasser in dünnem Strahl unter fortwährendem Schütteln eingegossen. Die gefällte Bleiseife wird sofort unter heftigem Schütteln und Kühlen des Kolbens zum Anhaften an den Kolbenwandungen gebracht, mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und im H₂-Strom bei 105° getrocknet. Die Bleiseife wird dann im H₂-Strom in 200 ccm siedendem thiophenfreiem Benzol gelöst, die Lösung abgekühlt und 2 h im Eisschrank bei etwa 8° stehen gelassen, worauf die ausgeschiedenen Bleisalze auf einem Faltenfilter abfiltriert werden. Das Filter wird in H₂-Atmosphäre mit 15 ccm und dann noch einmal mit 10 ccm Benzol ausgekocht. Die vereinigten 25 ccm Benzollösung werden auf 8° abgekühlt und die auskrystallisierten Bleisalze noch zweimal in gleicher Weise behandelt.

Die filtrierten Benzollösungen werden im H₂-Strom eingedampft; von den nach Zersetzung mit HCl erhaltenen flüssigen Säuren wird die Jodzahl nach v. Hübl (S. 771) bestimmt (innere Jodzahl).

Die unlöslichen Bleisalze werden mit gleichen Teilen rauchender HCl und Alkohol zersetzt, zuerst mit Alkohol, dann mit Äther in einen Scheidetrichter übergespült; nach Versetzen mit Wasser wird ausgeäthert, getrocknet und abfiltriert, und die nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltenen festen Fettsäuren werden bei 105° im H₂-Strom getrocknet. Der Gehalt der festen Säuren an flüssigen (ungesättigten) wird durch Bestimmung ihrer Jodzahl ermittelt.

Die Farnsteinersche Methode eignet sich nur bedingt zur quantitativen Trennung fester und flüssiger Säuren, da immer 5—10 % der festen

¹ Steger u. Scheffers: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 402 (1927); Lustig u. Botstiber: Biochem. Ztschr. 202, 88 (1928).

² Farnsteiner: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 1, 390 (1898). Die obige Vorschrift entspricht der von der Techn. Prüfungsstelle der Zollverwaltung ausgearbeiteten Vorschrift (Nachrichtenblatt für die Zollstellen 1911, S. 119), die in manchen Punkten, z. B. bezüglich der Zersetzung der Bleiseifen, von der Farnsteinerschen Originalmethode nicht unerheblich abweicht.

³ Zur Untersuchung von Ölsäureproben, die bei 15—17° salbenartig sind. Bei einem Gehalt von mehr als 5% fester Säuren unterliegen solche „Ölsäuren“ dem höheren Zoll für Stearinsäure.

Säuren als Bleisalze in Lösung gehen und umgekehrt immer ein Teil der flüssigen Säuren als Bleisalz ungelöst bleibt. Die Bleisalze der ungesättigten festen Säuren, wie Erucasäure und Isoölsäure, lösen sich nur teilweise in kaltem Benzol.

γ) Thalliumsalzverfahren¹.

1 g Fettsäuren werden in 50 ccm 96%igem Alkohol gelöst, mit 0,5-n alkoholischer KOH (α ccm) genau neutralisiert, mit 75— α ccm Alkohol und 65 ccm Wasser verdünnt und bei Zimmertemperatur mit 35 ccm wässriger 4%iger Thalliumsulfatlösung versetzt. Die niederfallenden Thalliumsalze der festen Säuren werden nach genügendem Absitzen bei +15° in einem mit Wasserbadmantel versehenen größeren Trichter bei dieser Temperatur durch ein tief in den Trichterhals eingedrücktes Faltenfilter filtriert und mit wenig 50%igem Alkohol, der einige Tropfen 4%ige Thalliumsulfatlösung enthält, gewaschen. Aus dem Niederschlag und dem Filtrat werden die Fettsäuren mit verdünnter H_2SO_4 abgeschieden und mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird, nachdem aus ihr durch Waschen mit Wasser die Mineralsäure entfernt ist, mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet (über Nacht), dann von letzterem, das wiederholt mit Äther erschöpfend ausgezogen wird, abgessogen und vom Äther durch vorsichtiges Abdestillieren befreit. Aus den gewogenen, im Vakuumexsiccator bei etwa 50° getrockneten Abdampfrückständen ergeben sich die Gewichte der festen und flüssigen Säuren.

Das der weiteren Kontrolle bedürftige Verfahren ist nicht anwendbar bei Gegenwart fester ungesättigter Säuren wie Erucasäure oder niederer gesättigter Säuren, von Myristinsäure² abwärts.

b) Verfahren zur Trennung gesättigter und ungesättigter bzw. zur Abtrennung gesättigter Fettsäuren.

α) Durch Bromierung und Hochvakuumdestillation³.

Eine abgewogene Menge Fettsäuren wird durch Kochen mit einem Überschuß von etwa 1—2%iger alkoholischer H_2SO_4 verestert. Statt dessen kann man auch das neutrale Öl oder Fett durch Erhitzen mit 1—2%iger alkoholischer HCl, nötigenfalls bei Gegenwart eines Lösungsmittels, direkt in die Äthyl- (bzw. Methyl-) Ester überführen. Das Estergemisch wird durch Abdestillieren des überschüssigen Alkohols, Auswaschen der Mineralsäure und Trocknen unter Luftabschluß gereinigt. Mindestens 15—20 g des Gemisches werden in der etwa fünffachen Menge CHCl_3 oder CCl_4 gelöst, auf 0° abgekühlt und tropfenweise mit der zur Absättigung der Doppelbindungen erforderlichen, aus der Jodzahl berechneten Menge Brom (Jodzahl $\times 0,63$) versetzt. Der Endpunkt der Reaktion ist durch Prüfen mit Jodkalium-Stärkepapier zu bestimmen. Nach weiterem $\frac{1}{2}$ -std. Stehen in der Kälte wird das Lösungsmittel abdestilliert, das Bromierungsgemisch mit Bicarbonatlösung und mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Das auf diese Weise erhaltene, aus Estern gesättigter und bromierter Fettsäuren bestehende Gemisch wird einer Destillation im Hochvakuum (2 bis höchstens 4 mm) aus Fraktionierkölben mit möglichst tief angesetztem Kondensationsrohr unterworfen. Bis 175° bei 2 mm gehen die Ester der gesättigten Säuren (bis einschließlich Stearinsäure) über, während die bromierten Ester zurückbleiben und sich erst bei höherer Temperatur — z. B. Dibromstearinsäureester bei 190° in

¹ Meigen u. Neuberger: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 337 (1922); modifiziert von Holde, Selim u. Bleyberg: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **44**, 277, 298 (1924); in letzterer Form bestätigt von Amberger u. Wheeler-Hill: Ztschr. Unters. Lebensmittel **54**, 431 (1927). Über Löslichkeit von Thalliumstearat, -palmitat und -oleat s. Holde u. Selim: Ber. **58**, 523 (1925).

² Holde u. Takehara: ebenda **58**, 1788 (1925).

³ Grün u. Janko: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **41**, 553 (1921); Ztschr. angew. Chem. **37**, 939 (1924).

der Flüssigkeit — zersetzen. Die letzteren lassen sich durch Kochen mit Sn oder Zn und HCl in alkoholischer Lösung in die Ester der ungesättigten Säuren zurückverwandeln.

Die Bromide der mehrfach ungesättigten Ester zersetzen sich bereits unterhalb 175°. Die Destillation erfordert deshalb sehr große Aufmerksamkeit. Man trennt bei Gegenwart größerer Mengen von Linol-, Linolensäure usw. zweckmäßig die Säuren zuerst nach Twitchell (s. S. 701) in feste und flüssige Säuren und behandelt nur die festen Säuren wie oben weiter, oder man bromiert die Fettsäuren, trennt erst die in Petroläther unlöslichen Bromide ab, verestert und destilliert den löslichen Anteil.

Das Verfahren ist auch zur Trennung fester ungesättigter Säuren, z. B. Eruca-säure, von den gesättigten geeignet. Hochmolekulare gesättigte Säuren (z. B. aus Erdnußöl) lassen sich aber so nicht von den ungesättigten trennen, weil die Siedepunkte ihrer Ester bei 2 mm oberhalb der Zersetzungstemperatur der Bromester liegen¹.

Die Methode ist für präparative Zwecke sehr gut brauchbar, für analytische Zwecke jedoch etwas zu umständlich und dabei nicht genau genug².

β) Durch oxydativen Abbau der ungesättigten Säuren³. Das Verfahren gilt gegenwärtig als das genaueste zur quantitativen Bestimmung der höheren gesättigten Fettsäuren von C₁₄ aufwärts, während die ungesättigten Säuren dabei zerstört werden und daher nur ihrer Gesamtmenge nach aus der Differenz berechnet werden können.

Man verseift 5 g Fett mit 75 ccm 0,5-n alkoholischer KOH durch 1std. Kochen am Rückflußkühler, titriert den Überschuß an KOH mit 0,5-n HCl zurück, versetzt mit 20 ccm 0,5-n alkoholischer KOH und 75 ccm Wasser und schüttelt die unverseifbaren Bestandteile mit Petroläther aus. Die Seifenlösung wird auf dem Wasserbade eingengt, in einem Erlenmeyerkolben mit Wasser auf 200 ccm aufgefüllt, mit 5 ccm 50 %iger Kalilauge versetzt, gekühlt und in der Kälte (nicht über + 25°) mit einer Lösung von 30 g KMnO₄ in 650 ccm Wasser versetzt. Nach tüchtigem Umschütteln läßt man die Mischung über Nacht stehen, versetzt sie dann zur Entfärbung und Abscheidung der Fettsäuren mit NaHSO₃ und verdünnter H₂SO₄ unter Erwärmen, aber ohne zu kochen. Die abgeschiedenen wasserunlöslichen Säuren bestehen aus den ursprünglich vorhandenen gesättigten Fettsäuren von Caprinsäure C₁₀H₂₀O₂ aufwärts; daneben enthalten sie in der Regel Pelargonsäure C₉H₁₈O₂ als Abbauprodukt der Ölsäure. Zur Abtrennung der Pelargonsäure werden sie in 200 ccm Wasser und etwas Ammoniak gelöst, mit 30 ccm Salmiaklösung (10 %ig) versetzt und heiß mit überschüssiger Magnesiumsulfatlösung gefällt, wobei pelargonsaures Mg in Lösung bleibt. Nach kurzem Kochen wird die Lösung gekühlt, der Niederschlag filtriert und ausgewaschen. Hierauf werden die Magnesiumseifen wieder in verdünnter H₂SO₄ gelöst und zur Entfernung von Pelargonsäureresten nochmals wie früher gefällt. Die nun abgeschiedenen Seifen werden mit verdünnter H₂SO₄ zerlegt und die gesättigten Säuren in Petroläther aufgenommen. Die nach Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden gesättigten Säuren werden getrocknet und gewogen.

Die ungesättigten Säuren werden durch die Oxydation an den Stellen ihrer Doppelbindungen gespalten und in Dicarbonsäuren und niedere Fettsäuren übergeführt. Dabei dürfen natürlich als Spaltprodukte keine einbasischen gesättigten Fettsäuren mit mehr als 9 C-Atomen auftreten, weil diese wasserunlösliche Mg-Seifen geben und dadurch einen höheren Gehalt an gesättigten Fettsäuren vortäuschen

¹ Holde: Ztschr. angew. Chem. **37**, 885 (1924); **38**, 74 (1925); Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **44**, 298 (1924).

² S. H. Bertram: Chem. Weekbl. **24**, 226 (1927).

³ S. H. Bertram: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **45**, 733 (1925); Diss. Delft 1928; s. auch Großfeld: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **29**, 25 (1932), der dieses Verfahren zu vereinfachen sucht und mit nur 0,5 g Fettsäuren arbeitet. Die Oxydation mit Permanganat in Aceton s. Hilditch u. Priestman: Analyst **56**, 354 (1931); Hilditch u. Jones: ebenda **54**, 75 (1929); vgl. auch S. 644.

würden. Dieser Bedingung genügen aber alle bisher bekannten natürlichen Säuren mit Ausnahme der selten in Frage kommenden Petroselin- und Taririnsäure (6,7-Octadecen- bzw. 6,7-Octadecinsäure), welche bei der Oxydation Adipin- und Laurinsäure liefern.

Die niederen gesättigten Säuren (von Laurinsäure abwärts) werden bei diesem Verfahren nur teilweise bzw. gar nicht erfaßt¹; es ist daher bei Fetten mit merklichem Gehalt an solchen Säuren (z. B. Cocosfett) nicht, bzw. erst nach Zerlegung des Fettsäuregemisches in „höhere“ und „niedere“ Säuren (z. B. durch Fällung mit Magnesiumsulfat) auf erstere allein, anwendbar.

Die nach Bertram abgeschiedenen „gesättigten“ Säuren zeigen nur noch kleine Jodzahlen, z. B. bei Rinderfett 1,4, bei Olivenöl 3,3, bei Lebertran 4,4—5,8²; nach Steger und van Loon³ soll dies von einer Polymerisation der ungesättigten Säuren herrühren, derart, daß die Säuren zwar noch Halogen addieren, aber nicht mehr durch Permanganat oxydiert werden (?).

2. Weitere Zerlegung der Fettsäuregruppen.

Bei der weiteren Zerlegung der wie vorstehend abgeschiedenen Fettsäuregruppen handelt es sich bei den gesättigten Säuren ausschließlich um die Trennung von Homologen, bei den ungesättigten hauptsächlich um die Trennung der verschieden stark ungesättigten Säuren (Öl-, Linol-, Linolensäure usw.) voneinander. Daneben kommt, soweit eine Zerlegung in „feste“ und „flüssige“ Säuren vorgenommen worden war, gegebenenfalls noch eine Abtrennung der festen ungesättigten von den gesättigten sowie der flüssigen gesättigten von den ungesättigten Säuren in Betracht.

Als Trennungsmethoden dienen: Fraktionierte Krystallisation der Säuren, Salze, Ester (evtl. auch Amide, Hydrazide, Anilide usw.), fraktionierte Fällung verschiedener Salze (hauptsächlich Mg und Li), fraktionierte Destillation der Säuren, Äthylester usw. (zur Trennung der Homologen), Bromierung und Entbromung sowie Oxydation und Identifizierung der Oxydationsprodukte zur Trennung der ungesättigten Säuren. Eine quantitative Abscheidung aller in einem natürlichen Fettsäuregemisch enthaltenen Komponenten ist praktisch so gut wie unmöglich; in manchen einfacheren Fällen läßt sich aber aus der qualitativen Feststellung der Art der anwesenden Säuren in Verbindung mit bestimmten Kennzahlen (Säurezahl, Jodzahl, Rhodanzahl) ihr Mengenverhältnis mehr oder weniger genau berechnen.

a) Fraktionierte Krystallisation der Fettsäuren aus verschiedenen Lösungsmitteln.

Als Lösungsmittel dienen vorzugsweise Aceton und Benzin, evtl. auch Alkohol, bei dessen Benutzung jedoch stets mit einer geringen Veresterung der Säuren zu rechnen ist. Gemische mehrerer homologer Säuren lassen sich durch Krystallisation nicht in die reinen Komponenten zerlegen, da nicht nur die Löslichkeitsunterschiede benachbarter homologer Säuren zu klein sind, sondern auch noch vielfach Mischkrystalle (Doppelmoleküle aus verschiedenen Säuren) gebildet werden; nur wenn eine, insbesondere die schwerstlösliche Komponente stark überwiegt, kann diese allein durch genügend oft wiederholte Krystallisation rein dargestellt werden,

¹ Schon bei reiner Myristinsäure betrug der Verlust nach Hilditch u. Priestman: *Analyst* **56**, 354 (1931), 1,8%, bei Laurinsäure sogar 13,9%; vgl. J. Großfeld: *Allg. Öl- u. Fett-Ztg.* **29**, 25 (1932).

² Vgl. Großfeld: l. c.

³ Steger u. van Loon: *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **50**, 591 (1931).

wobei aber ein großer Teil der Substanz in den Mutterlaugen verloren geht. Als Reinheitskriterium gilt hierbei die Konstanz und Übereinstimmung der Schmelzpunkte und Mol.-Gew. der auskrystallisierten Substanz und des nach Eindampfen der Mutterlaugen verbleibenden Rückstandes. (Bei Benutzung von Alkohol wird der Schmelzpunkt der Mutterlaugenrückstände meistens durch die beim Umkrystallisieren gebildeten kleinen Mengen in Alkohol leichter löslicher Äthylester herabgedrückt, so daß er in diesem Fall nicht als Kriterium dienen kann.) Wichtig ist es, nacheinander aus verschiedenen Lösungsmitteln umzukrystallisieren, da Säuregemische, deren Zusammensetzung zufällig den relativen Löslichkeiten der Komponenten in einem Lösungsmittel entspricht, aus diesem wie einheitliche

Substanzen mit konstantem, mit dem Mutterlaugenrückstand übereinstimmendem Schmelzpunkt auskrystallisieren.

Ohne Kontrolle durch andere Verfahren, insbesondere Destillation (und zwar bei hochmolekularen Säuren im Hochvakuum), ist die Einheitlichkeit einer durch Krystallisation allein gereinigten Säure niemals sicher. Als Hilfsmittel, in Verbindung mit anderen Verfahren, ist die Krystallisation dagegen zur Reinigung der Säuren unentbehrlich, vor allen Dingen stets dann, wenn leichter lösliche (d. h. in der Regel niedriger schmelzende) Beimengungen zu entfernen sind.

Auf der — nur sehr beschränkt zutreffenden — Annahme, daß die Löslichkeiten verschiedener Fettsäuren in Alkohol sich gegenseitig nicht beeinflussen, beruht nachstehendes Verfahren¹ zur quantitativen Bestimmung von Stearinsäure bei Gegenwart leichter löslicher Säuren. (Schwerer lösliche

Säuren, Arachin-, Behensäure usw., dürfen nicht anwesend sein.)

0,5—1 g feste bzw. 5 g flüssige Säuren werden im 150-cm-Kolben in etwa 100 ccm einer bei 0° gesättigten alkoholischen Stearinsäurelösung² am Rückflußkühler gelöst. Die Lösung wird über Nacht in Eiswasser — zweckmäßig in einer weithalsigen Thermosflasche — auf 0° abgekühlt. Zur Förderung der Krystallisation wird der Kolben am nächsten Tag in Eiswasser gelinde geschüttelt und noch $\frac{1}{2}$ h darin stehen gelassen.

Die alkoholische Lösung wird mittels eines Eintauchtrichters, z. B. gemäß Abb. 188, möglichst vollständig abgesaugt, während der Kolben a im Eiswasser verbleibt. Die Glocke des mit feinem Kattun bezogenen Saugtrichters b soll nicht mehr als 6 mm breit sein³. Den Rückstand wäscht man dreimal mit je 10 ccm der auf 0° abgekühlten gesättigten alkoholischen Stearinsäurelösung aus und löst ihn dann samt den am Trichterchen hängenden Anteilen in heißem Alkohol, dampft den Alkohol ab und wägt den Rückstand in tarierter Schale. Da die Gefäßwände und die auskrystallisierte Stearinsäure etwas Waschflüssigkeit zurückhalten, zieht man von der gewogenen Stearinsäure 0,005 g ab. Der Schmelzpunkt der abgeschiedenen Stearinsäure soll nicht unter 68° liegen.

¹ O. Hohner u. C. A. Mitchell: Analyst **21**, 316 (1896).

² Nach Emerson: Journ. Amer. chem. Soc. **29**, 1751 (1907), bereitet aus 7 g Stearinsäure und 1 l warmem 95%igem Alkohol, Abkühlen über Nacht bei 0° und Absaugen in Apparaten gemäß Abb. 188 oder Eistrichter (s. S. 172).

³ Da die ausgeschiedene Stearinsäure den Kattunbezug verstopft, muß evtl. auf dem Eistrichter (S. 172), der durch Zusatz von wenig Salz zum Eis genügend kühl zu halten ist, filtriert werden.

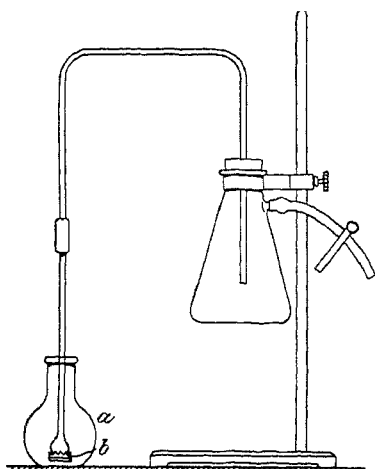


Abb. 188. Apparat zur Stearinsäurebestimmung nach Hohner und Mitchell.

Das beschriebene Verfahren liefert bei Gegenwart von wenigstens 0,1 g Stearinsäure oft annähernd quantitative Ergebnisse, ist aber keineswegs allgemein zuverlässig; z. B. wurde nach Lewkowitsch¹ in Cottonöl nach diesem Verfahren keine Stearinsäure gefunden, selbst wenn 5–8 % Stearinsäure künstlich zugesetzt waren, ebenso versagte das Verfahren bei Gegenwart von viel Laurinsäure. Als Hauptfehlerquellen sind die Bildung von Mischkrystallen, von übersättigten Stearinsäurelösungen² und von leichtlöslichen Äthylestern³ in Betracht zu ziehen.

b) Fraktionierte Krystallisation oder Fällung von Fettsäuresalzen.

Zur Trennung der flüssigen bzw. niedrigschmelzenden Fettsäuren, die selbst nur bei tiefen Temperaturen umkrystallisiert werden können, kann man vorteilhaft die fraktionierte Krystallisation verschiedener Salze (z. B. Ba, Zn, Li) heranziehen⁴. So wurde vorgeschlagen, die Ölsäure durch Umkrystallisieren ihres Bariumsalzes zu reinigen (s. S. 714) sowie die Öl-, Linol- und Linolensäure durch fraktionierte Krystallisation der Zinksalze aus Alkohol zu trennen⁵. Die Zinksalze wurden auch wiederholt zur Reinigung der Erucasäure von gesättigten Säuren benutzt⁶. Zur Trennung der hochungesättigten Transsäuren von den gesättigten und schwach ungesättigten dient die verschiedene Löslichkeit der Lithiumsalze dieser Säuren in 95 %igem Aceton⁷:

Man löst 5 g Fettsäuren in 20 ccm trockenem Aceton, gibt ein Körnchen Phenolphthalein hinzu und neutralisiert die Lösung mit etwa 10 %iger wässriger LiOH-Lösung (etwa 12 ccm). Nach Verdünnen mit 170 ccm Aceton läßt man die Lösung 2 h in Eis stehen; dann filtriert man den Niederschlag im Eistrichter ab. Das Filtrat wird über Nacht nochmals in Eis gestellt, der hierbei ausgeschiedene Niederschlag wieder bei 0° abfiltriert und das nun erhaltene Filtrat eingedampft. Den Rückstand (Li-Salze der hochungesättigten Fettsäuren) trocknet man 20–30 min bei 105°; dann scheidet man mit HCl und Äther die Fettsäuren ab, trennt sie von der wässrigen Lösung und nimmt sie ohne vorherige Trocknung in 25 ccm Aceton auf. Nach Zusatz von 1 Körnchen Phenolphthalein, 3 ccm LiOH-Lösung und 25 ccm Aceton läßt man die Lösung wieder 2 h in Eis stehen, filtriert den Niederschlag (der noch Li-Seifen weniger stark ungesättigter Fettsäuren enthält) bei 0° ab und dampft das Filtrat ein. Aus den zurückbleibenden Li-Seifen erhält man durch Zersetzen mit HCl und Äther nach Eindampfen, Trocknen (Vakuum!) und Wägen Säuren von Jodzahl 350–370 (aus Herings- und Sardinextran durchschnittlich 25 %).

Die schon bei dem Verfahren von Twitchell (S. 701) benutzte fraktionierte Fällung von Fettsäuresalzen beruht darauf, daß bei allmählichem Zusatz alkoholischer Lösungen von Mg-, Li-Acetat oder dgl. zu alkoholischen

¹ Lewkowitsch: Chemical Technology usw., 6. Aufl., Bd. 1, S. 569/70. 1921.

² H. Kreis u. A. Hafner: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **6**, 22 (1903).

³ Berg: Chem.-Ztg. **32**, 777 (1908).

⁴ Die K- oder Na-Salze werden wegen ihrer meist geringen Krystallisationsneigung nur ausnahmsweise benutzt, z. B. das K-Salz zur Isolierung der Lanocerinsäure, s. S. 963.

⁵ E. Erdmann: Ztschr. physiol. Chem. **74**, 179 (1911).

⁶ Reimer u. Will: Ber. **20**, 2385 (1887); Ponzio: Journ. prakt. Chem. **48**, 487 (1893).

⁷ M. Tsujimoto: Journ. Soc. chem. Ind. Tokyo **23**, 272 (1920); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 261 (1922); modifiziert von F. Goldschmidt u. G. Weiss: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **42**, 19 (1922).

Fettsäurelösungen die Salze nach Maßgabe ihrer Schwerlöslichkeit nacheinander ausfallen, so daß in den ersten Fraktionen die schwerer löslichen, in den späteren Fraktionen die leichter löslichen Salze überwiegen. Das Verfahren wurde bei den Mg-Salzen zuerst von Heintz¹ zur Zerlegung der angeblich einheitlichen, durch Krystallisation nicht zerlegbaren Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$ aus Menschenfett angewandt, welche auf diese Weise als Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure erkannt wurde. Die Trennung ist naturgemäß um so besser, je größer die Löslichkeitsunterschiede zwischen den in Frage kommenden Salzen sind; z. B. ließen sich die gesättigten Säuren des Rüböles durch fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat fast vollkommen von der Erucasäure trennen², während bei Gemischen homologer hochmolekularer gesättigter Säuren wiederholt keine genügenden Erfolge zu erzielen waren. Bei letzteren Säuren läßt sich das Verfahren allenfalls zur analytischen Prüfung einer gegebenen Säure auf Einheitlichkeit (nicht zu präparativen Zwecken) verwenden, jedoch ist eine solche Prüfung durch fraktionierte Destillation der Säuren im Hochvakuum (s. u.) zuverlässiger und leichter ausführbar.

Fraktionierte Fällung mit Magnesiumacetat³.

1—2 g der Fettsäuren werden in so viel Alkohol aufgelöst, daß die Lösung bei Zimmertemperatur klar bleibt, und heiß mit einer alkoholischen Lösung von Mg-acetat ($\frac{1}{30}$ — $\frac{1}{40}$ der angewandten Säure) gefällt. Nach Abtrennen des Niederschlages wird im Filtrat die gebildete freie Essigsäure durch etwas Ammoniak abgestumpft; dann wird successive mit der gleichen Menge Mg-acetat weiter gefällt. Hierbei darf die Temperatur nicht zu niedrig sein, da andernfalls freie Fettsäuren mit dem Magnesiumsalz ausfallen. Ist nur noch ungenügende Fällung zu erzielen, so wird die Lösung konzentriert. Aus den einzelnen Fällungen werden die Säuren abgeschieden und auf Schmelzpunkt und Mol.-Gew. geprüft.

Fraktionierte Fällung mit Lithiumacetat. Durch die Verwendung des einwertigen Lithiums an Stelle des zweiwertigen Magnesiums soll die Bildung von Mischsalzen verhindert und dadurch die Trennung der Säuren verschärft werden⁴; da aber auch saure Alkalisalze [z. B. saures Kaliumstearat $(C_{17}H_{35}COO)_2KH$] bekannt sind, so ist auch bei einwertigen Metallen die Möglichkeit der Mischsalzbildung wenigstens theoretisch gegeben.

Ausführung⁵: Die zu prüfende Säure (z. B. 2—5 g) wird in Alkohol zu einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung aufgelöst und mit einer alkoholischen Li-acetat-Lösung beliebiger Konzentration (z. B. 10%) in solchen Portionen versetzt, daß jedesmal ein bestimmter Anteil (z. B. 10 oder 20%) der gelösten Säure in das Li-Salz übergeführt wird. Nach jedem Li-acetat-Zusatz wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und im Filtrat die in Freiheit gesetzte Essigsäure mit einigen Tropfen Ammoniak abgestumpft. Die Niederschläge werden mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen und mit Salzsäure bei Gegenwart von Benzol zersetzt; die wie üblich isolierten Fettsäuren werden auf Schmelzpunkt, Mol.-Gew. und, falls ungesättigte Säuren zugegen sind, auf Jodzahl geprüft.

Sind die freien Fettsäuren selbst in kaltem Alkohol sehr schwer löslich (gesättigte Säuren mit mehr als 20 C-Atomen), so arbeitet man entweder bei höherer Temperatur (Filtration des Li-salz-Niederschlages im geheizten Trichter), oder man verwendet als Lösungsmittel ein Gemisch von Chloroform und Alkohol (1 : 1), in dem auch Li-acetat genügend (1 : 40) löslich ist⁶.

¹ Heintz: Journ. prakt. Chem. **66**, 1 (1855).

² Holde u. Wilke: Ztschr. angew. Chem. **35**, 289 (1922). ³ Heintz: l. c.

⁴ Partheil u. Ferié: Arch. Pharmaz. **241**, 545 (1903).

⁵ H. Meyer u. R. Beer: Monatsh. Chem. **33**, 311 (1912); Holde u. Wilke: l. c.

⁶ Holde u. Godbole: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **46**, 165 (1926).

c) Fraktionierte Destillation der Fettsäuren oder ihrer Ester.

Die fraktionierte Destillation¹ ist, wie erwähnt, das in der Regel am besten bewährte Verfahren zur Zerlegung von Gemischen homologer Säuren. Man destilliert die freien Säuren oder ihre Methyl- bzw. Äthylester, die niedrigmolekularen Glieder bei gewöhnlichem Druck, die mittleren (bis C_{15}) im Wasserstrahlvakuum (12–15 mm), die höheren im Hochvakuum² (unter 1 mm). Zweckmäßig schaltet man bei Verwendung größerer Apparaturen zwischen Pumpe und Kolben einen Windkessel ein zur Aufnahme von Druckschwankungen und zur Erzielung eines gleichmäßigen Vakuums (Siedepunkte der Säuren und Ester s. Tabelle 144, S. 620).

Zur Destillation der höherschmelzenden Substanzen, die im Abzugsrohr des Kolbens leicht erstarren, versieht man entweder dieses Rohr (bei gewöhnlichen Kolben) mit elektrischer Innenheizung³ durch Einlegen eines Widerstandsdrahtes aus Platin, dessen Stromzuführungsdrähte durch die Stopfen des Destillierkolbens einerseits, der Destilliervorlage (z. B. einer Brühlschen Vakuumwechselvorlage⁴) andererseits geführt und über einen passenden Regulierwiderstand an das Netz angeschlossen werden, oder man benutzt Destillierkolben nach Diels

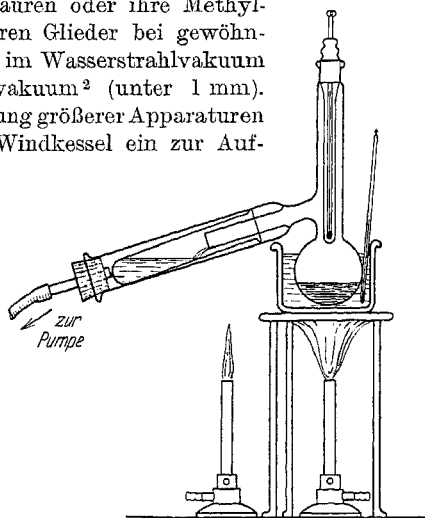


Abb. 189. Destillierkolben nach Diels.

(Abb. 189), bei welchen etwa erstarrte Substanz durch vorsichtiges Erwärmen mit freier Flamme wieder aufgeschmolzen werden kann. Für sehr kleine Substanzmengen (0,1 g und darunter) nimmt man Mikrosäbelkölblehen⁵ (Abb. 190). Zur Erwärmung des Destillierkolbens eignet sich am besten ein Bad aus Woodscher Legierung. Zur Erzielung einer guten Fraktionierung destilliert man möglichst langsam und fängt zahlreiche kleine Fraktionen auf. Eine Fraktionierkolonne⁶ ist im allgemeinen nur bei den niedriger (etwa bis 150°) siedenden Säuren (bzw. Estern) anwendbar, da bei den höhersiedenden durch die notwendige lang andauernde höhere Erhitzung der siedenden Flüssigkeit (bei Anwendung einer Kolonne mindestens 30–50° über die Temperatur der abziehenden Dämpfe) leicht Zersetzungen eintreten. Mit einer besonders konstruierten Kolonne konnten jedoch E. Jantzen u. C. Tiedcke⁷ die Methylester bis zu demjenigen der Tetrakosansäure ohne erhebliche Zersetzung im Hochvakuum destillieren. Bei niedriger Steighöhe der Dämpfe sind in gutem Hochvakuum (nicht > 0,1 mm) die gesättigten Säuren bis $C_{30}H_{60}O_2$ in kleinen Mengen

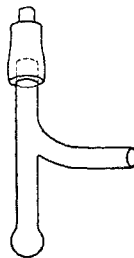


Abb. 190. Mikrosäbelkölblehen.

¹ Siehe Sydney Young: Theorie und Praxis der Destillation. Deutsch von W. Prah, Berlin 1932; Krafft: Ber. 15, 1692 (1882); 22, 816 (1889).

² Sehr gut bewährt hat sich eine rotierende Kapselölpumpe von A. Pfeiffer, Wetzlar (Arbeitsdruck 0,02–0,1 mm).

³ Vgl. z. B. Tropsch u. Kreutzer: Brennstoff-Chem. 3, 194 (1922).

⁴ Für die Vakuumdestillation größerer Mengen flüssiger Stoffe ist auch die Wechselvorlage von Koken (S. 156, Abb. 88) zu empfehlen.

⁵ Holde, Bleyberg u. Vohrer: Brennstoff-Chem. 11, 130 (1930).

⁶ Verkade u. Coops: Biochem. Ztschr. 206, 468 (1929).

⁷ E. Jantzen u. C. Tiedcke: Journ. prakt. Chem. 127, 277 (1930). Dank der sinnreichen Konstruktion der Destillationsapparatur kann fortlaufend, ohne Unterbrechung der Destillation, der Schmelzpunkt der jeweils übergehenden Fraktion bestimmt und die Wirkung der Destillation danach beurteilt werden.

völlig unzersetzt destillierbar¹. Gegenüber der vielfach bevorzugten Destillation der Ester hat die Destillation der freien Säuren den Vorteil, daß die Mol.-Gew. der einzelnen Fraktionen durch einfache Titration bestimmt und die Säuren aus den Seifen sofort regeneriert und weiter destilliert werden können. Außerdem scheinen die durch Anwesenheit von Homologen hervorgerufenen Schmelzpunktsdepressionen bei den freien Säuren bedeutend größer zu sein als bei den Estern, wodurch die Beurteilung des Reinheitsgrades einer Säurefraktion auf Grund des Schmelzpunktes erleichtert wird (vgl. auch S. 624).

Die Abscheidung reiner Fettsäuren aus komplizierten Fettsäuregemischen erfordert die Ausführung sehr oft wiederholter Fraktionierungen am gleichen Material, bei welchen die Vor- und Nachläufe der Fraktionen immer wieder sinn gemäß mit den anderen Fraktionen vereinigt werden. Die Destillation ist dabei in geeigneter Weise mit wiederholter Krystallisation zu kombinieren. Einfachere Gemische sind durch wenige Fraktionierungen soweit zu trennen, daß eine annähernde Errechnung der Zusammensetzung aus den Mol.-Gew. der Gemische möglich wird. Besteht ein Gemisch vom mittleren Mol.-Gew. M aus x Gew.-% einer Säure vom Mol.-Gew. M_1 ($> M$) und y Gew.-% einer Säure vom Mol.-Gew. M_2 ($< M$), so wird

$$x = 100 \frac{M_1(M - M_2)}{M(M_1 - M_2)} \text{ und}$$

$$y = 100 \frac{M_2(M_1 - M)}{M(M_1 - M_2)}.$$

Die Zusammensetzung der Fettsäuren aus Butter², Cocosfett³, Palmkernfett⁴ und Babassufett⁵ wurde auf diese Weise ermittelt.

d) Zerlegung von Fettsäuregemischen durch Destillation mit Wasserdampf.

Die Flüchtigkeit der Fettsäuren bei der Destillation mit Wasserdampf nimmt mit steigendem Mol.-Gew. regelmäßig ab. Für eine bestimmte wasserunlösliche Säure ist die mit 100 ccm Wasser übergehende Säuremenge annähernd konstant.

Die Anzahl Kubikzentimeter 0,05-n KOH, die zur Neutralisation des mit 100 ccm Wasser flüchtigen Anteils verbraucht werden, bezeichnet man als Flüchtigkeitsfaktor⁶. Dieser beträgt z. B. bei Palmitinsäure 0,6, bei Stearinsäure 0,2.

Liegt ein Gemenge verschiedener Säuren vor, so ergibt sich der Flüchtigkeitsfaktor aus der Mischungsregel. Für ein Gemenge von x Teilen des Körpers A und $1-x$ Teilen des Körpers B ist der Flüchtigkeitsfaktor $= a \cdot x + b(1-x)$, wenn a und b die Flüchtigkeitsfaktoren von A und B sind. Bei wiederholten Destillationen nimmt der Anteil des leichter flüchtigen Körpers im Gemenge ab, und der Flüchtigkeitsfaktor sinkt, indem er sich dem Flüchtigkeitsgrad des schwerer flüchtigen Körpers nähert.

Durch wiederholte Wasserdampfdestillationen kann man also ein Gemenge fraktionieren, wenn die einzelnen Komponenten verschiedene Mol.-Gew. (somit verschiedene Flüchtigkeitsfaktoren) besitzen. Die direkte fraktionierte Destillation (im Vakuum) dürfte aber weitaus wirksamer sein.

¹ Bleyberg u. Ulrich: Ber. **64**, 2512 (1931).

² Grün u. Wirth: ebenda **55**, 2206 (1922).

³ Armstrong, Allan u. Moore: Journ. Soc. chem. Ind. **44**, 63 (1925).

⁴ Armstrong, Allan u. Moore: ebenda **44**, 143 (1925).

⁵ Heiduschka u. Agsten: Journ. prakt. Chem. [2] **126**, 53 (1930).

⁶ Heiduschka u. Lüft: Arch. Pharmaz. **257**, 33 (1919); vgl. Dons: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **16**, 705 (1908).

e) Trennung der ungesättigten Säuren durch Bromierung.

Die ungesättigten Säuren, die selbst, wie schon erwähnt, durch Krystallisation schwer voneinander zu trennen sind, können durch Bromierung teilweise in hochschmelzende Bromide von sehr verschiedenen Löslichkeiten umgewandelt werden. So geben:

Ölsäure: 9,10-Dibromstearinsäure, Schmelzpunkt 290° *, enthält 26,18% Br, ist in den meisten Lösungsmitteln (z. B. Petroläther bei -200°) sehr leicht löslich.

Linolsäure: 9,10,12,13-Tetrabromstearinsäure, Schmelzpunkt 114° (α -Linolsäure-tetrabromid), enthält 53,33% Br, ist schwer löslich in kaltem Petroläther, leicht löslich in Benzol, Chloroform usw.; entsteht nur zu etwa 50% der Theorie¹, daneben ein leichtlösliches Tetrabromid vom Schmelzpunkt 580^{**} bzw. ölige Produkte.

Linolensäure (aus Leinöl): 9,10,12,13,15,16-Hexabromstearinsäure (α -Linolensäure-hexabromid), Schmelzpunkt 181° , enthält 63,32% Br, ist sehr schwer löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzin, löslich in kochendem Benzol; daneben entsteht ein flüssiges Hexabromid².

Erucasäure: 13,14-Dibrombehensäure, Schmelzpunkt 43° , leicht löslich in allen genannten Lösungsmitteln.

Clupanodonsäure: Dekabrombehensäure, Schmelzpunkt $> 200^{\circ}$ unter Zersetzung, enthält 70,76% Br, ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch kochendem Benzol, unlöslich.

Die Bromierung kann nach verschiedenen Methoden erfolgen.

Nach Hohner und Mitchell³ werden 0,3 g Fettsäuren in 10 ccm Eisessig gelöst; die Lösung wird auf $+5^{\circ}$ abgekühlt und tropfenweise mit Brom bis zur bleibenden Braunfärbung versetzt. Nach 3std. Stehen bei $+5^{\circ}$ wird durch Asbest oder ein Faltenfilter filtriert und nacheinander mit je 5 ccm gekühltem Eisessig, Alkohol und Äther nachgewaschen. In Lösung bleibt die ganze Dibromstearinsäure sowie ein Teil der höheren Bromide, ungelöst ein Gemisch von Hexa- und Tetrabromstearinsäure. Dieses wird getrocknet, gewogen und auf Bromgehalt geprüft. Aus letzterem können bei Abwesenheit anderer schwerlöslicher Bromide die Mengen der Hexa- und Tetrabromstearinsäure aus den folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$\begin{aligned} x + y &= 100 \\ 0,633x + 0,533y &= B; \\ x &= 10 \cdot (B - 53,3), \end{aligned}$$

worin x und y die Prozentgehalte an Hexabromid bzw. Tetrabromid und B die Prozente Brom in dem rohen Bromidgemisch bedeuten.

Der Schmelzpunkt des Gemisches soll etwa $175-180^{\circ}$ betragen.

Je 1 g Hexabromstearinsäure entspricht 0,3667 g Linolensäure, je 1 g Tetrabromstearinsäure entspricht 0,4666 g Linolsäure.

Liegen Fettsäuren aus Ölen der Seetiere vor, so enthält der durch Brom erzeugte Niederschlag neben Hexa- und Tetrabromiden auch Octo- oder Dekabromide; bei deren Gegenwart sich natürlich der Gehalt an Tetrabromiden durch Brombestimmung nicht ermitteln läßt. Octo- bzw. Dekabromide kann man aber von Hexabromiden durch Kochen mit Benzol, worin nur letztere löslich sind, trennen.

Nach Farnsteiner⁴. Zur Kennzeichnung von Linolsäure neben Ölsäure in linolensäurefreien Mischungen wird 1 g Säure in 10 ccm Chloroform gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von etwa 1 g Brom in 10 ccm Chloroform versetzt. Nach einigem Stehen wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand

* Holde u. Gorgas: Ztschr. angew. Chem. **39**, 1443 (1926).

¹ Rollett: Ztschr. physiol. Chem. **62**, 418 (1909).

** Matthes u. Boltze: Arch. Pharmaz. **250**, 225 (1912).

² Erdmann u. Bedford: Ber. **42**, 1329 (1909), hielten das flüssige Bromid für ein Tetrabromid; nach W. Kimura: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 125 (1929), liegt aber tatsächlich ein Hexabromid vor (aus Bromgehalt ber.).

³ Hohner u. Mitchell: Analyst **1898**, 313.

⁴ Farnsteiner: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **2**, 1 (1899).

wird mit warmem Petroläther behandelt, in dem das Dibromid sich leicht, das Tetrabromid nur sehr wenig löst; beim Abkühlen der Benzinlösung fällt das Tetrabromid größtenteils aus.

Über die Bestimmung der sog. Hexabromidzahl zur Kennzeichnung der Reinheit von Leinölen s. S. 777. Bei diesem Verfahren sind die Mängel der Bromierung, d. h. die wechselnden Bedingungen für die Ausfällung des Hexabromids, beseitigt bzw. verringert.

Aus den Bromiden können die betreffenden ungesättigten Säuren durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (s. S. 715) zurückgewonnen und durch Jodzahl, Mol.-Gew., evtl. auch Schmelzpunkt charakterisiert werden. Quantitativ ist das Trennungungsverfahren wegen der Bildung der verschiedenen isomeren Bromide nicht.

f) Kennzeichnung der ungesättigten Säuren durch Oxydation.

Die ungesättigten Säuren nehmen bei Oxydation mit Kaliumpermanganat¹ in alkalischer Lösung unter Bildung von charakteristischen Oxyfettsäuren an jeder Doppelbindung 2 Hydroxylgruppen auf:

Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$: Dioxystearinsäure	$C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$	Schmp. 134^{0*} ,
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$: Sativinsäure	$C_{18}H_{32}(OH)_2O_2$	Schmp. 174^0 ,
Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$: Linusinsäure und Isolinusinsäure	$C_{18}H_{30}(OH)_2O_2$	Schmp. $203-205^0$,
		$C_{18}H_{30}(OH)_2O_2$	Schmp. $173-175^0$,
Erucasäure	$C_{22}H_{42}O_2$: Dioxybehensäure	$C_{22}H_{42}(OH)_2O_2$	Schmp. 133^0 .

Diese Oxysäuren unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel (Wasser und Äther).

Oxydation. 30 g flüssige Säuren werden mit 36 cem Kalilauge ($d = 1,27$) verseift, worauf mit Wasser auf 2 l verdünnt wird; man läßt 2 l $1\frac{1}{2}\%$ ige Kaliumpermanganatlösung in dünnem Strahl unter Rühren mit der Turbine hinzufießen (bei Untersuchung von Transsäuren ist Abkühlung auf 0^0 und $\frac{1}{2}\%$ ige Permanganatlösung nötig), läßt 10 min stehen und versetzt bis zur völligen Auflösung des Mangandioxyds mit Bisulfit oder wässriger schwefliger Säure.

In kaltem Wasser unlösliche Oxydationsprodukte. Aus den beim Ansäuern mit Mineralsäure aus den Seifen abgeschiedenen wasserunlöslichen Säuren werden die nicht oxydierten Säuren von den oxydierten durch niedrig (bis 50^0) siedendes Benzin, das die Oxysäuren nicht löst, abgetrennt. Die ungelösten Säuren werden mit Äther im Soxhletapparat² extrahiert. In Lösung gehen Dioxystearinsäure, sowie evtl. die in kaltem Äther unlösliche Dioxybehensäure — durch mehrfaches Umkrystallisieren aus 96%igem Alkohol zu reinigen —, ungelöst bleibt Sativinsäure, die aus heißem Wasser krystallisiert werden kann. Hierbei bleiben bisweilen noch geringe Mengen vom Äther nicht extrahierter, wasserunlöslicher Dioxystearinsäure oder Dioxybehensäure zurück³.

Wasserlösliche Oxydationsprodukte. Das Filtrat des Niederschlages, welches Linusin- und Isolinusinsäure enthalten kann, wird mit Kalilauge neutralisiert, bis auf $\frac{1}{12}-\frac{1}{14}$ des ursprünglichen Volumens eingedampft und angesäuert.

¹ Hazura: Monatsh. Chem. 8, 147, 156, 260 (1887); 9, 180, 198, 469, 941, 947 (1888); 10, 190 (1889).

² Nach A. Saizew: Journ. prakt. Chem. [2] 33, 305 (1886), 136,5⁰, jedoch sind die von Saizew angegebenen Schmelzpunkte häufig zu hoch.

³ Matthes u. Rath: Arch. Pharmaz. 252, 699 (1914); Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 22, 15 (1915).

³ Über die Löslichkeitsverhältnisse der Oxydationsprodukte der hochungesättigten Transsäuren (Clupanodonsäure usw.) scheinen keine näheren Angaben vorzuliegen. Soweit sie mindestens 6 Hydroxylgruppen enthalten, dürften sie durchweg wasserlöslich und ätherunlöslich sein, so daß zu ihrer Trennung von einander besondere Methoden noch auszuarbeiten wären.

Der bei Gegenwart der letztgenannten Säuren entstehende flockige, braune Niederschlag wird zur Entfernung von Azelainsäure und anderen sekundären Oxydationsprodukten lufttrocken mit Äther extrahiert. Die unlöslichen Säuren krystallisiert man aus Alkohol um. Mikroskopische Untersuchung der Krystalle gibt Aufschluß, ob nur Linusin- oder auch Isolinusinsäure zugegen ist. Erstere bildet abgestumpfte rhombische Tafeln, letztere Nadeln. Die Trennung beider Säuren erfolgt durch Krystallisation aus wenig Wasser. Isolinusinsäure bleibt vornehmlich in der Mutterlauge.

Dieses Verfahren läßt nur annähernde Schlüsse auf die quantitative Zusammensetzung eines Gemisches flüssiger Säuren zu, da ein Teil der verwendeten Säuren leicht tiefer greifenden Spaltungen zu Dicarbonsäurem usw. unterliegt.

Statt Permanganat wurden in der Folgezeit auch Perbenzoesäure¹, Peressigsäure² und Natriumhypochlorit³ bei nachfolgender Verseifung mit alkoholischer Lauge verwendet. Aber auch für diese Verfahren gilt das oben Gesagte, daß sie nur annähernde Schlüsse auf die Zusammensetzung von Gemischen gestatten. Versuche, die Anlagerungsprodukte mit konz. Schwefelsäure⁴ zur Abtrennung der ungesättigten Säuren zu verwenden, ergaben keine guten Resultate.

g) Indirekte Ermittlung der Zusammensetzung von Gemischen ungesättigter Säuren.

Aus der Jodzahl eines Gemisches, das nur zwei verschiedene Säuren bekannter Jodzahlen enthält, kann man die Mengen der Komponenten nach S. 764 berechnen. Die Jodzahl der nach Abtrennung der gesättigten Säuren verbleibenden gemischten ungesättigten Säuren wird auch als „innere Jodzahl“ bezeichnet⁵. Sie kann aus der Jodzahl J der Gesamtfettsäuren und deren Prozentgehalt an ungesättigten Säuren U nach der Formel $J_i = 100 J/U$ berechnet werden. Diese Berechnung soll nach Tolman und Munson⁶ der direkten Bestimmung der Jodzahl der abgeschiedenen ungesättigten Säuren vorzuziehen sein, weil letztere infolge Oxydation der ungesättigten Säuren während der Trennung leicht zu niedrig ausfällt.

Über die Berechnung der Zusammensetzung von Gemischen aus Öl-, Linol- und Linolensäure mit Hilfe von Jodzahl und Rhodanzahl s. S. 775.

II. Reindarstellung einzelner Fettsäuren.

1. Durch Abscheidung aus natürlichen (bzw. gehärteten) Fetten oder Wachsen.

a) Gesättigte Fettsäuren. Diese Säuren sind in der Regel aus Gemischen mit Homologen durch kombinierte fraktionierte Destillation und Krystallisation zu isolieren. Gemäß dem S. 705 Gesagten muß man hierzu ein Ausgangsmaterial benutzen, das von vornherein die rein darzustellende

¹ K. H. Bauer u. O. Bähr: Journ. prakt. Chem. [2] **122**, 201 (1929).

² Böeseken, Smit u. Gaster: Proceed. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **32**, 377 (1929); C. **1929**, II, 716; W. C. Smit: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **49**, 539, 675, 686, 691 (1930); s. auch Hilditch u. Lea: Journ. chem. Soc. London **1928**, 1567.

³ Nicolet u. Poulter: Journ. Amer. chem. Soc. **52**, 1186 (1930).

⁴ Twitchell: Journ. Soc. chem. Ind. **1897**, 1002; Lewkowitsch: Analyst **1900**, 64.

⁵ Wallenstein u. Fink: Chem.-Ztg. **18**, 1190 (1894). Dem Sinne nach soll die innere Jodzahl die ungesättigten Säuren betreffen; da aber die Gruppentrennung gewöhnlich in feste und flüssige Säuren vorgenommen wird, so sind bei Anwesenheit niederer gesättigter Säuren diese in die Berechnung der inneren Jodzahl eingeschlossen.

⁶ Tolman u. Munson: Journ. Amer. chem. Soc. **25**, 954 (1903).

Säure in überwiegender Menge enthält. Solche Materialien sind z. B. für Caprinsäure: Ulmensamenöl (Gehalt etwa 50%)¹, für Laurinsäure: Cocosfett (fast 50%), für Palmitinsäure: Walrat (größter Teil der Fettsäuren), Japanwachs (über 60%)² oder Stillingiatalg (außer Ölsäure fast nur Palmitinsäure)³, für Stearinsäure: Sheabutter (feste Fettsäuren ausschließlich Stearinsäure)⁴, vollständig gehärtetes Oliven-, Mandel- oder Leinöl. Die höheren Säuren lassen sich nur synthetisch in größerer Menge rein darstellen.

b) 9-10-Ölsäure. Als Ausgangsmaterialien eignen sich besonders solche Fette, die keine merklichen Mengen stärker ungesättigter Säuren (Linol-, Linolensäure) enthalten, z. B. Olivenöl, Mandelöl, Talg.

Die Hauptmenge der festen Säuren wird zunächst durch Behandeln der Bleiseifen mit Äther oder Benzol (s. S. 700) abgetrennt; die aus den Bleiseifen abgetrennte, vorgereinigte Ölsäure kann weiter durch fraktioniertes Umkrystallisieren aus Aceton bei -15° , durch Bromierung (s. u.), durch Behandlung mit Mercuriacetat⁵ oder durch Umkrystallisieren des Bariumsulfates (s. u.) oder Lithiumsulfates⁶ gereinigt werden. Ganz reine Ölsäure ist sehr schwer zu erhalten; als Reinheitskriterium ist neben dem Schmelzpunkt $+14^{\circ}$ besonders die richtige, mit der Rhodanzahl genau übereinstimmende Jodzahl 89,9 zu verwenden.

α) Reinigung als Bariumsulfat⁷. Das durch Versetzen einer ammoniakalischen Lösung der rohen Ölsäure mit Bariumchlorid, Abfiltrieren und Trocknen des Niederschlages erhaltene Bariumsulfat wird aus einem Gemisch von Benzol mit 5% 95%igem Alkohol umkrystallisiert. Ba-oleat ist darin bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich, während Linolat und Linolenat in Lösung bleiben. Das reine Ba-oleat ist weiß, sintert bei 100° und schmilzt bei etwa 210° unter Zersetzung.

β) Reinigung über das Dibromid⁸. Man löst die rohe Ölsäure in wenig Petroläther, versetzt die Lösung unter Eiskühlung bis zur bleibenden Braunfärbung mit einer Brom-Petrolätherlösung, entfernt das überschüssige Brom mit Thiosulfatlösung, wäscht die Petrolätherlösung mit Wasser, trocknet sie mit Na_2SO_4 , filtriert und kühlt das Filtrat auf -21° ab. Die sich hierbei ausscheidenden gesättigten Säuren und schwerlöslichen Bromide (Linolsäure) werden abfiltriert, und das Filtrat wird mit Kohlensäureschnee-Alkohol auf -78° abgekühlt. Das Ölsäure-dibromid krystallisiert aus und kann durch Filtration bei dieser Temperatur (Apparatur z. B. wie Abb. 188, S. 706) oder durch schnelles Zentrifugieren abgetrennt werden. Es wird in gleicher Weise noch wiederholt bei -78° umkrystallisiert und dann vom anhaftenden Petroläther durch gelindes Erhitzen im Vakuum befreit; genügend gereinigt, erstarrt es bei längerem Stehen auf Eis krystallin und schmilzt bei $28-29^{\circ}$.

Das gereinigte Dibromid wird durch Kochen mit Zink (etwa 50 Gew.-%) und überschüssiger 5-n methylalkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler in Ölsäuremethylester übergeführt; dieser wird mit Lauge verseift und die in üblicher Weise abgeschiedene freie Ölsäure im Vakuum (im CO_2 - oder N_2 -Atmosphäre) destilliert. (Über die Eigenschaften der reinen Ölsäure s. Tabelle 145, S. 626.)

¹ Pawlenko: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **19**, 43 (1912).

² F. Halle: Diss. Leipzig 1928. Die wasserunlöslichen einbasischen Säuren (fast 80% der Gesamtfettsäuren) bestehen aus nahezu reiner Palmitinsäure.

³ H. Dubovitz: Chem.-Ztg. **54**, 814 (1930).

⁴ H. Dubovitz: ebenda **54**, 814 (1930).

⁵ Holde u. Rosenbaum: unveröffentlicht.

⁶ Bertram: Diss. Delft 1928; Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 397 (1927).

⁷ Moore: Journ. Soc. chem. Ind. **38** T, 320 (1919); Lapworth, Pearson u. Mottram: Biochemical Journ. **19**, 7 (1925); Scheffer: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 293 (1927).

⁸ Farnsteiner: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **2**, 1 (1899); **6**, 161 (1903). Das Verfahren ist eine Verbesserung der Methode von Gottlieb: Liebigs Ann. **57**, 40 (1846); bei welcher das Ba-oleat aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

⁸ Holde u. Gorgas: Ztschr. angew. Chem. **39**, 1443 (1926).

Das — in der Ausführung allerdings recht umständliche — Verfahren dürfte am sichersten zu ganz reiner Ölsäure führen¹.

c) 9-10,12-13-Linolsäure. Als Ausgangsmaterialien sind Mohnöl² oder Sojaöl³ geeignet, welche viel Linolsäure, aber nur sehr wenig Linolensäure (5–6%) enthalten.

Das Öl wird in üblicher Weise verseift, das aus der Seife in Freiheit gesetzte Säuregemisch in petrolätherischer Lösung unter starker Kühlung mit Brom abgessätigt und das ausfallende Linolsäure-tetrabromid durch Umkrystallisieren aus Petroläther gereinigt (Schmelzpunkt 114–115°). Je 100 g Tetrabromid werden in 150 ccm Methanol mit 100 g granuliertem Zn zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 150 ccm 5-n methylalkoholischer HCl versetzt. Nach weiterem lstd. Kochen setzt man überschüssige Lauge hinzu, verseift den Ester und scheidet die freie Linolsäure in üblicher Weise ab. Zur letzten Reinigung ist auch hier Vakuumdestillation zu empfehlen. Bei allen Operationen ist Luftzutritt zu den ungesättigten Verbindungen zu vermeiden (N₂-, H₂- oder Leuchtgas-, soweit nicht in alkalischer Lösung gearbeitet wird, auch CO₂-Atmosphäre). Selbst sehr sorgfältig hergestellte Linolsäure zeigte (vielleicht infolge von Polymerisation) eine etwas zu niedrige Jodzahl⁴.

Ob die aus dem hochschmelzenden Tetrabromid hergestellte Linolsäure mit der natürlichen Säure identisch ist oder ob diese etwa ein Gemisch verschiedener, stereoisomerer Säuren darstellt, von denen nur eine das hochschmelzende Tetrabromid liefert, steht noch nicht fest. Jedenfalls gibt aber auch die über das Tetrabromid hergestellte Säure bei nochmaliger Bromierung wieder nur etwa 50 % hochschmelzendes Tetrabromid.

d) 9-10,12-13,15-16-Linolensäure. Die Darstellung erfolgt über das Hexabromid, analog derjenigen der Linolsäure. Als Ausgangsmaterial dient Leinöl.

Das schwerlösliche Hexabromid wird aus den Leinölfettsäuren durch vorsichtiges Bromieren in Ätherlösung bei –10° (s. S. 777, Hexabromidzahl) oder in Eisessig bei höchstens +10° erhalten. Reduktion mit Zn und methanolischer HCl und weitere Aufarbeitung wie bei Linolsäure. (Der Methylester wird durch alkoholische Lauge in der Kälte⁵ verseift.)

Erdmann und Bedford (l. c.) betrachteten die so gewonnene „künstliche“ Linolensäure als ein Gemisch der natürlichen α -Linolensäure mit einer beim Entbromen des Hexabromids entstehenden stereoisomeren β -Linolensäure, jedoch ist diese Auffassung umstritten (vgl. S. 630). Während Linolensäure aus Leinöl ein Gemisch fester und flüssiger Bromide ergibt, soll nach Smith⁶ die Linolensäure aus Lumbängöl nur festes Bromid geben; im Hinblick auf die schon erwähnten möglichen Isomeriefälle durch asymmetrische Kohlenstoffatome wäre dies ein sehr wichtiger Befund.

e) α -Elaeostearinsäure⁷. Chinesisches Holzöl wird mit alkoholischer KOH unter sorgfältigstem Luftabschluß (H₂) verseift, der Alkohol im H₂-Strom abdestilliert, die Seife in Wasser gelöst und die kalte Seifenlösung⁸ mit kalter

¹ S. auch H. H. Escher: *Helv. chim. Acta* **12**, 99 (1929).

² Rollett: *Ztschr. physiol. Chem.* **62**, 411 (1909); Grün u. Schönfeld: *Ztschr. angew. Chem.* **29**, 34, 46 (1916); Holde u. Gentner: *Ber.* **58**, 1067 (1925).

³ Haworth: *Journ. chem. Soc. London* **1929**, 1456.

⁴ Holde u. Gentner: l. c.

⁵ Erdmann u. Bedford: *Ber.* **42**, 1329 (1909). ⁵ Rollett: l. c., S. 424.

⁶ F. L. Smith u. A. P. West: *Philippine Journ. Science* **32**, 297 (1927); *C.* **1927**, II, 239.

⁷ Cloëz: *Compt. rend. Acad. Sciences* **83**, 943 (1876).

⁸ Beim Ansäuern der heißen Seifenlösung entstehen überwiegend polymerisierte, bis 100° nicht schmelzende Produkte.

verdünnter HCl bei Gegenwart von Benzin (50/60) angesäuert. Die Benzinlösung (etwa 5 ccm Benzin pro Gramm Fettsäure) wird unter CO_2 mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und in einer Kältemischung auf -20° gekühlt. α -Elaeostearinsäure scheidet sich in weißen Blättchen (Schmelzpunkt 48°) aus. Nötigenfalls wird sie wiederholt aus Benzin bei -20° umkristallisiert. Bei der Aufbewahrung — auch unter sorgfältigem Luftabschluß — verändert sie sich schon innerhalb weniger Stunden (Gelatinierung, Polymerisation). Unter Luftabschluß eingeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt, sollen Elaestoeearinsäure und ihre Derivate jedoch jahrelang unverändert haltbar sein¹.

f) β -Elaeostearinsäure². Chinesisches Holzöl wird in Petroläther gelöst, die Lösung mit einigen Körnchen Jod versetzt und einige Stunden dem Sonnenlicht ausgesetzt. Zur vollständigen Ausscheidung des β -Elaeostearins wird das Gemisch auf -20° gekühlt, hierauf wird der Niederschlag unter Luftabschluß (CO_2) abfiltriert, wiederholt aus Leichtbenzin bei 0° (immer unter CO_2) bis zum konstanten Schmelzpunkt 62° umkristallisiert³ und in N_2 , H_2 - oder Leuchtgasatmosphäre verseift. Die aus der Seife mit Mineralsäure abgeschiedene Säure wird in warmem Benzin (70/80⁰) aufgenommen, unter Luftabschluß mit Wasser ausgewaschen und aus Benzin bei -10° umkristallisiert (Schmelzpunkt 72°). Sie ist unter Luftabschluß etwas beständiger als die α -Säure, muß aber, wenn sie nach ein- oder mehrtägiger Aufbewahrung benutzt werden soll, stets zur Entfernung von Polymerisationsprodukten aus Benzin frisch kristallisiert werden⁴.

g) Erucasäure⁵. Die Säuren des Rüßöls werden zunächst durch Behandlung der Bleiseifen mit siedendem Äther⁶ in gesättigte (feste) und ungesättigte Säuren zerlegt. Die aus den löslichen Bleiseifen abgeschiedene rohe Erucasäure wird aus 96%igem Alkohol bei -17° , dann bei -5° umkristallisiert, wodurch die flüssigen ungesättigten Säuren abgetrennt werden; hierauf wird sie durch fraktionierte Krystallisation oberhalb 0° (z. B. bei 12°) von der Hauptmenge der beigemengten gesättigten Säuren befreit. Die so vorgereinigte Erucasäure wird in bei Zimmertemperatur gesättigter alkoholischer Lösung mit Lithiumacetat fraktionierte gefällt. Zuerst fallen die Li-salze der gesättigten Säuren (Schmelzpunkt $> 50^\circ$) aus, bei den folgenden Fraktionen fällt der Schmelzpunkt plötzlich auf etwa 34° . Die hiernach von gesättigten Säuren befreite Lösung wird nunmehr auf -15° abgekühlt, worauf praktisch reine Erucasäure (Schmelzpunkt 33°) auskristallisiert.

h) Ricinolsäure⁷. Die in üblicher Weise abgeschiedenen Gesamtfettsäuren des Ricinusöls werden im Scheidetrichter mit Petroläther geschüttelt. Unter der Petrolätherlösung, welche gesättigte Säuren, Ölsäure, Linolsäure und etwas Ricinolsäure enthält, setzen sich die unlösliche Ricinolsäure sowie eine aus Ricinolsäure und Dioxystearinsäure bestehende Zwischenschicht ab. Die Ricinolsäure wird abgezogen und noch mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt; dann wird sie in das Bleisalz verwandelt und dieses mit Äther ausgekocht (bzw. extrahiert). Aus dem vom Äther gelösten, nahezu reinen Bleiricinolat wird die freie Säure in üblicher Weise abgeschieden. Sie kann weiter durch Umkristallisieren des Ba-salzes aus 95%igem und aus absolutem Alkohol gereinigt werden⁸. Die freie Säure (Schmelzpunkt $+5^\circ$) verändert sich beim Aufbewahren (Esterbildung), so daß die Säurezahl in der Regel zu niedrig ausfällt.

¹ E. Roßmann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **39**, 224 (1932).

² H. P. Kaufmann: Ber. **59**, 1390 (1926); vgl. Cloëz: Bull. Soc. chim. France [2] **28**, 24 (1877).

³ Die warme Lösung ist vor der Abkühlung jedesmal zu filtrieren, da sich immer kleine Mengen benzinunlöslicher Polymerisationsprodukte bilden.

⁴ Holde, Bleyberg u. Aziz: Farben-Ztg. **33**, 2480 (1928).

⁵ Holde u. Wilke: Ztschr. angew. Chem. **35**, 289 (1922).

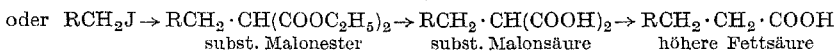
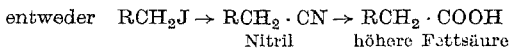
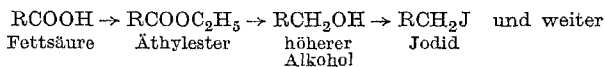
⁶ In kaltem Äther ist erucasäures Blei wenig löslich.

⁷ S. auch Fahrion: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **23**, 60, 71 (1916).

⁸ S. auch Juillard: Bull. Soc. chim. France [3] **13**, 240 (1895); Panjutin u. Rapoport: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 130 (1930); Heiduschka u. Kirsten: Pharmaz. Zentralhalle **71**, 81 (1930).

2. Durch Synthese, Abbau oder Umlagerung.

a) Aufbau gesättigter Säuren. Die höheren gesättigten Säuren können aus den niederen stufenweise aufgebaut¹ werden, und zwar entweder durch Nitrilsynthese (Verlängerung der Kohlenstoffkette um je 1 C-Atom) oder durch Malonestersynthese (Verlängerung um je 2 C-Atome). Die Synthesen verlaufen über folgende Stufen:



α) Aufbau bis zum Jodid (bei Nitril- und Malonestersynthese gemeinsam). 20 g Fettsäure (z. B. Stearinsäure) werden in 100 ccm warmem 96%igem Alkohol gelöst und allmählich mit 20 g konz. H_2SO_4 versetzt. Nachdem der größte Teil des Esters sich ausgeschieden hat, kocht man die Mischung noch 1—2 h auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit 1 l kaltem Wasser, nimmt den Ester in Benzin (70/80) auf, wäscht ihn im Scheidetrichter zuerst mit Wasser schwefelsäurefrei, neutralisiert dann die unveresterte Fettsäure mit alkoholischer KOH und wäscht die Seife mit verdünntem Alkohol, nötigenfalls in der Wärme, aus. Hierauf trocknet man die Benzinlösung mit CaCl_2 , filtriert sie, dampft das Benzin ab und destilliert den zurückbleibenden Ester evtl. zur Reinigung im Vakuum. Ausbeute mindestens 90% der Theorie.

20 g Äthylester werden in 200 ccm mit Na getrocknetem benzolfreiem Benzin (70/80) gelöst; in die Lösung² preßt man Na-Draht in großem Überschuß (z. B. 400% der Theorie, bei Stearinsäureester = 23,5 g Na), erhitzt die Mischung an einem mit CaCl_2 -Rohr verschlossenen Rückflußkühler zum Sieden und gibt 150% der Theorie (ber. auf die angewandte Na-Menge, in obigem Beispiel 120 ccm) rektifizierten (wasserfreien) n-Butylalkohol in Portionen von je 10 ccm im Verlauf von etwa 2 h unter öfterem Umschütteln zu, wobei sich die Mischung allmählich durch die ausfallende Natriumverbindung verdickt. Hierauf setzt man soviel 95%igen Äthylalkohol (z. B. 250 ccm) hinzu, daß das unverbrauchte Natrium und die ausgefallenen Natriumverbindungen in Lösung gehen, kocht zur Verseifung von etwa nicht reduziertem Ester noch 1 h am Rückflußkühler und verdünnt vorsichtig (wegen der sehr lebhaften Reaktion) mit Wasser oder besser anfangs mit 50%igem Alkohol. Zuerst entsteht ein dicker Brei, der bei weiterem Wasserzusatz unter Trennung des Gemisches in 2 Schichten wieder in Lösung geht. Die untere Schicht (konz. Natronlauge) wird abgehebert und die obere wiederholt mit heißem Wasser in gleicher Weise ausgewaschen. Dann destilliert man Benzin und Butylalkohol (letzteren mit Dampf) ab, löst den Rückstand wieder in Benzin und schüttelt ihn wiederholt mit 50%igem Äthylalkohol aus, um vom Butylalkohol zurückgehaltene Seifenreste zu entfernen. Die Benzinlösung wird nunmehr mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und eingedampft; der zurückbleibende höhere Alkohol, der noch kleine Mengen dimolekularer Reaktionsprodukte (Acyloine, Glykole oder Diketone)³ enthält, wird im Hochvakuum destilliert und nötigenfalls bis zum konstanten Schmelzpunkt aus Benzin, Alkohol oder Aceton umkrystallisiert. Ausbeute 80—90% der Theorie.

Zur Herstellung des Jodids RCH_2J erwärmt man in einem mit Kühlrohr und CaCl_2 -Verschluß versehenen Rundkolben 1,1 Äquivalent (z. B. 7,8 g) J mit

¹ Schweizer: Arch. Pharmaz. **222**, 767 (1884); Meyer, Brod u. Soyka: Monatsh. Chem. **34**, 1113 (1913); Levene u. Taylor: Journ. biol. Chemistry **59**, 905 (1924); Bleyberg u. Ulrich: Ber. **64**, 2504 (1931).

² Von Bleyberg u. Ulrich verbessertes Reduktionsverfahren nach Bouveault u. Blanc: Compt. rend. Acad. Sciences **136**, 1676 (1903).

³ Bouveault u. Locequin: Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 629 (1906); vgl. Bleyberg u. Ulrich: l. c., S. 2506.

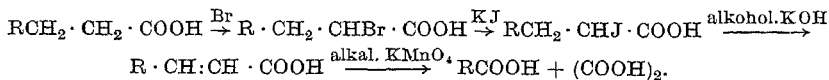
überschüssigem rotem Phosphor (1 g) auf 100°, wobei sich PJ_3 bildet, gibt dann 1 Mol des Alkohols RCH_2OH (z. B. 15,6 g Octadecanol) hinzu und erhitzt die Mischung noch 1 h auf 180°. Dann läßt man das Reaktionsprodukt erkalten, nimmt es in Benzin (70/80) auf, filtriert vom ungelösten Phosphor usw. ab, kocht das meist dunkle Filtrat mit Bleicherde, filtriert abermals (etwa gelöstes J durch Ausschütteln mit Thiosulfat entfernen!), dampft das Benzin ab und destilliert das Jodid RCH_2J im Hochvakuum. Ausbeute mindestens 90% der Theorie.

β) Weiterführung der Nitrilsynthese. Das Jodid wird mit überschüssigem KCN in alkoholischer Lösung (z. B. 10 g Octadecyljodid, 5 g KCN und 100 ccm 96%iger Alkohol) mehrere Stunden (mindestens 8 h) unter Rückfluß gekocht; dann wird die Lösung mit überschüssiger konz. Kalilauge versetzt und zur Verseifung des Nitrils abermals mehrere Stunden gekocht. Aus der entstandenen Seife wird die Fettsäure in üblicher Weise abgeschieden und durch Destillation und Krystallisation gereinigt. Ausbeute mindestens 90% der Theorie.

γ) Weiterführung der Malonestersynthese. Zu einer Lösung von (z. B. 3,3 g) Na in der 6fachen Menge (20 ccm) Butylalkohol gibt man 2 Mol (46 g) Malonsäure-diäthylester (d. h. einen Überschuß gegenüber dem Na, damit keine doppelt substituierte Malonsäure entsteht) und kocht das Gemisch einige Minuten unter Rückfluß bis zur klaren Lösung. Nach Zugabe von höchstens 0,5 Mol des Jodids RCH_2J (z. B. 21,5 g Octadecyljodid) kocht man noch 4 h, wobei der Fortgang der Reaktion an der Ausscheidung des NaJ zu erkennen ist. Der entstandene Alkylmalonester wird sofort durch Kochen der Lösung mit überschüssiger konz. Natronlauge (unter Zusatz von Äthylalkohol als Lösungsvermittler) verseift und die Mischung stark eingedampft (Entfernung des Äthyl- und Butylalkohols); das hierbei ausfallende Na-Salz wird abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch Kochen mit HCl und Benzol zersetzt; die Alkylmalonsäure wird in Benzollösung mit Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Hierauf wird sie (ohne weitere Reinigung) in einem Vakuumdestillierkolben (z. B. Abb. 189, S. 709) im Wasserstrahlvakuum zusammen geschmolzen und weiter im Hochvakuum (0,1—0,3 mm) auf 140—150° erhitzt, bis die CO_2 -Abspaltung beendet ist. Die entstandene einbasische Säure $RCH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ wird anschließend sofort im gleichen Vakuum destilliert (Badtemperatur je nach Molekulargröße der Säure etwa 200—250°). Ausbeute aus dem Jodid über 90% der Theorie.

b) Abbau gesättigter Säuren. Außer dem bekannten Hofmannschen Abbau¹ durch Behandlung der Säureamide mit Brom und Kalilauge sind noch folgende Verfahren zu nennen:

α) Abbau nach Ponzio². Er verläuft über folgende Stufen:



Die HJ-Abspaltung mit alkoholischer KOH gibt nach Meyer, Brod und Soyka nur schlechte Ausbeuten an ungesättigter Säure, als Hauptprodukt entsteht eine Äthoxysäure $RCH_2 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot COOH$. Das Abbauverfahren scheint hiernach nicht sehr empfehlenswert zu sein³.

β) Abbau nach Simonini⁴. Durch 4—5std. Erhitzen eines gut getrockneten Ag-Salzes RCH_2COOAg mit der dem Ag äquivalenten Menge J auf 130—140° entsteht in etwa 50%iger Ausbeute ein Ester $R \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_2 \cdot R$, der bei der Verseifung neben der ursprünglichen Säure $R \cdot CH_2 \cdot COOH$ den um ein C-Atom

¹ A. W. von Hofmann: Ber. 14, 2725 (1881).

² Ponzio: Gazz. chim. Ital. 34, II, 77 (1904); 35, II, 132, 569 (1905); vgl. Meyer, Brod u. Soyka: Monatsh. Chem. 34, 1118 (1913).

³ Näheres siehe bei Meyer, Brod u. Soyka: l. c., sowie H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung, 4. Aufl., 1922, S. 539.

⁴ Simonini: Monatsh. Chem. 13, 340 (1892); 14, 80 (1893); s. auch A. Gascard: Compt. rend. Acad. Sciences 153, 1484 (1911); Ann. Chim. [9] 15, 332 (1921). Nach diesem Verfahren wurde z. B. von A. Heiduschka u. J. Ripper: Ber. 56, 1736 (1923), Heptadecansäure aus Stearinsäure hergestellt.

ärmeren Alkohol RCH_2OH liefert; dieser wird von der Seife in üblicher Weise (zweckmäßig durch Extraktion der Kalksalze mit Aceton) getrennt und durch Verschmelzen mit dem 3fachen der berechneten Menge KOH ($\frac{1}{4}$ h auf $240-250^\circ$) zu der niederen Säure RCOOH oxydiert.

c) Kalischmelze ungesättigter Säuren. Wie S. 629 erwähnt, liefert Ölsäure bei der Einwirkung von geschmolzenem KOH in ziemlich guter Ausbeute Palmitinsäure neben Essigsäure und anderen niederen Säuren. Zur Reindarstellung von Palmitinsäure dürfte das Verfahren trotzdem kaum in Frage kommen, da reine Ölsäure schwer herzustellen ist (s. o.) und andererseits andere Quellen zur Abscheidung von Palmitinsäure zur Verfügung stehen (s. S. 714). Zur Herstellung reiner n-Eikosansäure aus Erucasäure ist das Verfahren wiederholt verwendet worden¹, jedoch mit unbefriedigender Ausbeute (10–20 % der Theorie).

In einer Nickelschale werden 30 g KOH erhitzt, bis alles Wasser ausgetrieben und eine klarflüssige Schmelze entstanden ist. In diese Schmelze rührt man mit einem Nickelspatel 10 g Erucasäure ein und erhitzt die sich allmählich dunkelbraun färbende Masse bis zum Aufhören der H_2 -Entwicklung. Nach dem Erkalten löst man die Masse in Wasser, salzt durch Zusatz von Kochsalz das schwerlösliche eikosansaure Na aus, filtriert es ab und scheidet daraus wie üblich die Eikosansäure ab. Das ziemlich unreine Produkt muß noch häufig umkrystallisiert, evtl. destilliert werden.

Da der richtige Endpunkt bei der Kalischmelze schwer zu treffen und die Ausbeute an Eikosansäure demgemäß niedrig und unsicher ist, dürfte das zuverlässigere Verfahren des Aufbaus aus Stearinsäure (s. S. 717) vorzuziehen sein.

d) Hydrierung ungesättigter Säuren. n-Behensäure läßt sich vorteilhaft durch katalytische Hydrierung von Erucasäure gewinnen. Da freie Fettsäuren für die Hydrierung mit Ni-Katalysatoren weniger geeignet sind, stellt man zunächst den Erucasäure-äthylester her (Veresterung s. S. 717) und hydriert diesen, wie S. 822 beschrieben, bis zur Jodzahl 0. Schmelzpunkt des Behensäure-äthylesters $48-49^\circ$. Die Abscheidung der Säure erfolgt wie üblich.

e) Elaidinierung ungesättigter Säuren. Das einfachste Verfahren ist folgendes²: Etwa 20 ccm 30%ige Salpetersäure werden mit 25 g reinsten Ölsäure überschichtet; in die auf $30-35^\circ$ gehaltene Flüssigkeit wirft man solange Kryställchen von NaNO_2 , bis die Ölschicht erstarrt³. Das Rohprodukt wird mit warmem Wasser gewaschen und aus Alkohol, evtl. unter Zusatz von aktiver Kohle, bis zum konstanten Schmelzpunkt $44,4^\circ$ (korr.) umkrystallisiert. Analog wird Brassidinsäure (Schmelzpunkt $61,5^\circ$) aus Erucasäure bei etwa 50° hergestellt.

Auch durch 3std. Erhitzen von Ölsäure mit 1 % Schwefel auf $200-220^\circ$ kann man, allerdings nur in etwa 50%iger Ausbeute, Elaidinsäure erhalten⁴.

III. Synthese der Glyceride.

Künstlich wurden Glyceride zuerst durch Erhitzen von freien Fettsäuren mit entsprechenden Mengen Glycerin auf höhere Temperaturen, z. B. 200

¹ Fitz: Ber. 4, 444 (1871); H. Stuewer: Diss. Hamburg 1922; F. Rabino-witsch: Diss. Univ. Berlin 1930.

² Holde u. Rietz: Ber. 57, 101 (1924).

³ Nach G. Rankoff: ebenda 63, 2140, Fußn. 8 (1930), darf man nicht mehr als 2 g NaNO_2 für 10 g Erucasäure anwenden, da sonst schwer trennbare Gemische entstehen. (Für Ölsäure dürfte das gleiche gelten.) H. N. Griffiths u. T. P. Hilditch: Journ. chem. Soc. London 1932, 2315, erhielten, je nach der Art der Entwicklung der Stickoxyde, wechselnde Ausbeuten an Elaidinsäure und durch Anlagerung von Stickoxyden entstandenen Nebenprodukten. Die höchsten Ausbeuten (65–67% Elaidinsäure) gab $\text{Hg} + \text{HNO}_3$, die niedrigsten (25% Elaidinsäure und 67% Additionsprodukte) $\text{Cu} + \text{HNO}_3$.

⁴ G. Rankoff: Ber. 64, 619 (1931).

bis 260°, im zugeschmolzenen Rohr¹ dargestellt. Da aber bei dieser Reaktion Wasser frei wird, welches der Veresterung entgegen wirkt, nimmt man die Erhitzung besser unter vermindertem, statt unter erhöhtem Druck vor², so daß das Wasser gleich abdestillieren kann.

Z. B. erhält man Tristearin, indem man Glycerin mit etwas mehr als der berechneten Menge Stearinsäure bei 30—40 mm Druck 3 h auf 180°, dann noch 4—6 h auf 240—250° erhitzt, das Reaktionsprodukt in Benzinlösung in üblicher Weise entsäuert und nach Verdampfen des Benzins aus Aceton bis zur Konstanz des Schmelzpunktes (55—56° und 71—72°) und Übereinstimmung mit dem Schmelzpunkt des Mutterlaugenrückstandes (sehr wichtig!) umkristallisiert. Die Reinheit des Produkts ist insbesondere durch Acetylzahlbestimmung zu kontrollieren³ (Abwesenheit von Mono- oder Distearin).

Als einheitliche Produkte lassen sich nach diesem Verfahren aber nur einsäurige Triglyceride herstellen. Wendet man auf 1 Mol Fettsäure 1 Mol oder mehr Glycerin an, so erhält man Monoglyceride, bei denen jedoch die Stellung des Fettsäurerestes (α - oder β -Monoglycerid bzw. Gemisch beider) nicht sicher ist und die sich zudem leicht durch innere Umesterung zu Triglyceriden und Glycerin umlagern.

Auch technisch wurde das Verfahren in Zeiten der Fettknappheit zur Gewinnung von Triglyceriden ausgeübt und besitzt heute noch eine gewisse praktische Bedeutung zur Entsäuerung säurereicher Rohfette, vielleicht auch für die Verwertung der Raffinationsfettsäuren, insbesondere beim Wecker-Verfahren (s. S. 693). Im allgemeinen dürfte die Synthese der Neutralfette bei den niedrigen Fettpreisen zur Zeit wirtschaftlich nicht lohnend sein, obgleich auch noch in neuerer Zeit zahlreiche Patente zur Verbesserung des Verfahrens bekannt geworden sind.

Unter anderem wurde die Anwendung von Katalysatoren, wie Cd, Sn, Zn oder deren Salze⁴, Metallegierungen⁵ oder Twitchell-Spalter⁶, empfohlen, ferner Veresterung ohne Katalysator im Hochvakuum⁷, unter Verwendung von Monoglyceriden⁸, durch langsamen Zusatz von Glycerin in Gegenwart von Knochenkohle⁹, mit Epihydrinalkohol bzw. Äthylenoxyd¹⁰ (Bildung von Glykolestern), sowie in Gegenwart verschiedener Gase¹¹. Über den Umfang einer praktischen Anwendung dieser Verfahren ist nichts Näheres bekannt.

Auch durch Erhitzen von Stearinsäureäthyl- und amylester mit der 1½- bis 3fachen Menge wasserfreien Glycerins ohne Druck, aber unter Rühren, auf 270 bis 280° lassen sich erstere in Mono-, Di- und Tristearin umwandeln¹².

Während bei diesen Verfahren Glyceride unbekannter Struktur entstehen, hat man für wissenschaftliche Zwecke auch versucht, ein- und mehrsäurige Glyceride mit bekannter Stellung der Säurereste herzustellen. Zu diesem Zweck benutzte man einerseits Umwandlungsformen des Glycerins, bei welchen in bekannter Weise einzelne OH-Gruppen vor Veresterung

¹ Berthelot: Ann. Chim. Phys. [3] 41, 420 (1854); Chimie organique, fondée sur la synthèse, Bd. 2, Paris 1900.

² I. Bellucci: Gazz. chim. Ital. 42, II, 283 (1912).

³ Holde u. Bleyberg: Ber. 60, 2497 (1927).

⁴ Chr. v. Loon: Holl.P. 16703 (1924).

⁵ I. G. Farbenindustrie: D.R.P. 504128 (1928).

⁶ Schloßstein: Amer.P. 1447898 (1919); in Gegenwart von Lösungsmitteln.

⁷ Metallbank u. Metallurg. Gesellschaft: E.P. 291767 (1928).

⁸ Technical Research Works: Amer.P. 1419109 (1921); G. Schicht A.-G. u. A. Grün: D.R.P. 402121 (1921).

⁹ Francesconi u. Gaslini: E.P. 225498 (1923). ¹⁰ I. G. Farbenindustrie: l. c.

¹¹ T. L. Garner: Journ. Soc. chem. Ind. London 47 T, 278 (1928).

¹² A. Grün: Öl-Fett-Ind. Wien 1, 225, 252 (1919); Ber. 54, 291, 297 (1921).

geschützt oder im Gegenteil — z. B. durch Halogenierung — besonders aktiviert waren, andererseits an Stelle der freien Fettsäuren deren Salze, Chloride oder Anhydride. Zur Gewinnung mehrsauriger Glyceride wurden die verschiedenen Fettsäuren nacheinander und auf voneinander verschiedenen Wegen eingeführt.

Z. B. wurden Mono- oder Dihalogenhydrine mit fettsaurem Na, K oder Ag mehrere Stunden lang auf 170—180° erhitzt¹; durch Einwirkung einer anderen Fettsäure bzw. ihres Chlorides oder Anhydrides auf die so erhaltenen Mono- bzw. Diglyceride, die in ihrer Struktur den angewandten Halogenhydrinen entsprechen sollten, entstand ein zweisäuriges Triglycerid von scheinbar festgelegter Struktur. Zur Herstellung von α, α' -Diglyceriden wurde Glycerindischwefelsäure mit Fettsäuren in schwefelsaurer Lösung erhitzt²; die erhaltenen Diglyceride $\text{CH}_2(\text{OCOR}) \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2(\text{OCOR})$ konnten wiederum durch Behandlung mit dem Chlorid einer anderen Fettsäure $\text{R}'\text{COCl}$ in ein zweisäuriges Triglycerid übergeführt werden, das die Struktur $\text{CH}_2(\text{OCOR}) \cdot \text{CH}(\text{OCOR}') \cdot \text{CH}_2(\text{OCOR})$ aufweisen sollte. α, β -Diglyceride sollten unter anderem aus α -Monojodhydrin³ $\text{CH}_2\text{J} \cdot \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ durch Einwirkung von 2 Mol Fettsäurechlorid bei Gegenwart von Chinolin oder Pyridin und Austausch des J gegen OH durch Erwärmen mit AgNO_3^* und verdünntem Alkohol entstehen; jedoch zeigte E. Fischer⁴, daß bei letzterer Operation eine Wanderung der Acylreste unter Bildung des α, α' -Diglycerids stattfindet. Nach Grün und Czerny⁵ treten solche Acylwanderungen bei allen zur Synthese gemischtsauriger Glyceride vorgeschlagenen Verfahren infolge der hohen Reaktionstemperaturen ($> 100^\circ$) auf, so daß die Reaktionsprodukte stets Gemische der verschiedenen isomeren Verbindungen enthalten und die scheinbar durch die Darstellungsmethode gesicherte Struktur des Glycerids durchweg zweifelhaft wird.

Als verhältnismäßig sicheres Verfahren zur Gewinnung von α -Monoglyceriden wird die Veresterung des Acetonglycerins⁶

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O} \end{array} \quad (\text{aus Glycerin und Aceton})$$

Aceton bei Gegenwart von geglühtem Na_2SO_4 und wenig HCl erhältlich) mit Fettsäurechlorid und Chinolin in der Kälte und Abspaltung des Acetonrestes durch gelindes Erwärmen mit verdünnter HCl oder H_2SO_4 angesehen, da die Acetalbildung zwischen Glycerin und Aceton nur mit den beiden benachbarten OH-Gruppen des Glycerins eintreten soll⁷. Auch diese Annahme wurde aber neuerdings in Zweifel gezogen, da z. B. Benzaldehyd mit Glycerin sehr leicht ein α, α' -Acetal bildet⁸. Mit Hilfe des letzteren stellten Bergmann und Carter (l. c.) — ihrer Ansicht nach — zweifellos reine β -Monoglyceride (z. B. β -Monopalmitin, Schmelzpunkt 69°) dar, indem sie Säurechlorid und Pyridin darauf einwirken ließen und aus dem erhaltenen Ester des α, α' -Benzalglycerins den Benzalrest durch katalytische Hydrierung bei Gegenwart von Palladium abspalteten. Durch die Ausschaltung von Säuren oder Alkalien und Vermeidung höherer Temperaturen bei dieser letzten Operation soll eine nachträgliche Acylwanderung unmöglich gemacht werden.

Eine Acylwanderung soll auch bei dem Verfahren von Helferich und Sieber⁹ zur Herstellung reiner β -Monoglyceride und α, β -Diglyceride vermieden werden¹⁰,

¹ Guth: Ztschr. Biol. **44**, 78 (1903). ² Grün: Ber. **38**, 2284 (1905).

³ Präparat „Alival“ der Höchster Farbwerke (jetzt I. G. Farbenindustrie).

^{*} Grün u. Theimer: Ber. **40**, 1795 (1907).

⁴ E. Fischer: ebenda **53**, 1621 (1920).

⁵ Siehe Grün: Collegium **1927**, 1; H. Wohl: Diss. Techn. Hochsch. München **1927**, S. 46.

⁶ E. Fischer, M. Bergmann u. H. Bärwind: Ber. **53**, 1589 (1920); E. Fischer u. E. Pfähler: ebenda **53**, 1607 (1920).

⁷ Ausführliche Zusammenstellung der von verschiedenen Seiten unternommenen Versuche zur Kontrolle der Struktur des Acetonglycerins s. bei Wohl: l. c., S. 36f.

⁸ H. Hibbert u. N. Carter: Journ. Amer. chem. Soc. **51**, 1601 (1929); M. Bergmann u. N. Carter: Ztschr. physiol. Chem. **191**, 211 (1930).

⁹ Helferich u. Sieber: ebenda **170**, 31 (1927); **175**, 311 (1928).

¹⁰ Vgl. A. Fairbourn: Journ. chem. Soc. London **1930**, 369.

welches in der Veresterung des α -Mono- bzw. α, α' -Di-tritylglycerins¹ (aus Glycerin, Triphenylchlormethan und Pyridin hergestellt) mit Fettsäurechlorid und Pyridin und Abspaltung des Tritylrestes durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit HBr in Eisessig bei 0° besteht. Jackson und King² erhielten jedoch auch nach diesem Verfahren mit Palmitin- und Stearinsäure nur α -Mono- bzw. α, α' -Diglyceride (unter Acylwanderung bei der Abspaltung des Tritylrestes); nur bei Anwendung aromatischer Säuren trat wirklich keine Acylwanderung ein.

Auch optisch aktive Glyceride wurden synthetisch erhalten, z. B. schwach linksdrehende Lauro-, Stearo- und Oleodibutyryne³; von Grün und Limpächer⁴ wurde die Zerlegung eines Triglycerids in mehrere optisch aktive Komponenten zum Beweis seines asymmetrischen Aufbaus herangezogen.

Über die zahlreichen Isomeriemöglichkeiten (auch bei einsäurigen Triglyceriden), welche infolge der verschiedenen Schmelzpunkte der Isomeren eine sichere Identifizierung der Glyceride auf Grund ihrer Schmelzpunkte oft unmöglich machen, vgl. S. 642.

IV. Bestimmung der Fettmenge in Samen, Preßkuchen, Bleicherden u. dgl.⁵

1. Probenahme.

In Säcke u. dgl. verpackte oder lose verladene Ölsaaten werden nach S. 126 bemustert; die für die Analyse erforderliche Menge (5 kg) wird nach der Kreuzmethode erhalten; zugleich ermittelt man, wenn nötig, die Menge der „Beischlüsse“ (fremde Öl- oder Unkrautsamen), von denen ein geringer Prozentsatz schwer zu vermeiden und zulässig ist. Bei Speiseölen ist besonders auf schädliche Verunreinigungen (Samen von Ricinus, Croton, Bilsenkraut, Samen und Rückstände von Senf, indischem Raps, Mowrah u. dgl.) zu achten⁶.

Bei Ölkuchen, die am Rande stets mehr Öl enthalten als in der Mitte, werden die Proben durch Ausbohren an verschiedenen Stellen oder durch kreuzweises Zersägen unter Verwendung des Sägemehls für die Analyse genommen.

Vorbereitung der Saaten zur Analyse (Wizöff). Vor der Zerkleinerung ist aus sämtlichen Proben der Schmutz abzusieben. Von den Saaten sind stets mindestens 2 kg zu zerkleinern bzw. zu mischen; der vorher abgesiebte Staub oder Schmutz ist danach quantitativ wieder beizumengen.

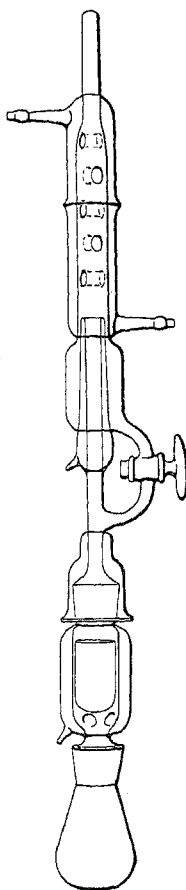


Abb. 191. Extraktionsapparat nach Twissel, neue Ausgussform mit Vakuummantel, auch für höher siedende Lösungsmittel geeignet.

¹ Trityl = Triphenylmethyl, Tritylglycerin, richtiger Tritoxyglycerin = Triphenylmethyl-glycerinäther, z. B. α -Monotritylglycerin = $(C_6H_5)_3C \cdot OCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$.

² D. T. Jackson u. C. G. King: Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 678 (1933).

³ Eichwald: Ber. **48**, 1847 (1915).

⁴ Grün u. Limpächer: ebenda **60**, 151, 255, 266 (1927).

⁵ Deutsche Einheitsmethoden 1930, Wizöff.

⁶ Vgl. König: Untersuchung landwirtschaftlich wichtiger Stoffe, 5. Aufl., Bd. 1. 1923.

Vor der Einwaage zur Analyse werden Coprah, Babassukerne und geschälte Erdnüsse auf einer Raspelmühle¹ geschabt, Palmkerne, Tukumankerne, ungeschälte Erdnüsse, Sojabohnen, Sonnenblumenkerne und Leinsaat in einer Laboratoriumsmühle mit Zahnscheiben zu ungefähr 2 mm großen Stücken zermahlen, Raps, Rüben und Sesam auf einer Riffelwalzenmühle fein zerkleinert. Baumwollsaat, Leindotter und Mohn werden unzerkleinert eingewogen.

2. Extraktion.

Wizöff-Vorschrift: Eine gewogene Menge ungetrockneter Substanz (10 g) wird in der Reibschale verrieben, quantitativ in eine Extraktionshülse übergeführt und im Extraktionsapparat von Besson, Twisselmann² (Abb. 191) oder Soxhlet extrahiert; für Ölkuchen und Schrote ist Äther vorgeschrieben, für Ölsaaten und Früchte dagegen Petroläther, der zwischen 45 und 55° siedet und bei 60° keinen Rückstand hinterläßt. Nach 4std. Extraktion wird die Hülse mit dem Rückstand $\frac{1}{2}$ h bei 100° getrocknet, der Rückstand mit Seesand verrieben, der mit Salzsäure gereinigt und gegläht ist, und nochmals extrahiert, bis eine Probe des Extraktes (etwa 5 ccm) nach dem Verdampfen des Lösungsmittels keinen öligen bzw. fettigen Rückstand mehr gibt. Die vereinigten Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert, bei 60–70° im Vakuum getrocknet und gewogen.

Da Äther, Chloroform, Benzol, Tetra, Tri und Schwefelkohlenstoff in höherem Maße als Petroläther außer Fett auch Nichtfette (färbende Substanzen, Alkaloide, Harze, ätherische Öle u. dgl.) auflösen (z. B. löst Benzol aus fetthaltigen Bleicherden mehr und dunklere Fette als Benzin), so ist zur Gewinnung möglichst reiner Extrakte Petroläther vorgeschrieben.

Über den Fettgehalt einiger Samen siehe folgende Tabelle 155. Extraktionsrückstände enthalten im allgemeinen $\frac{1}{2}$ –2% Fett, Preßkuchen bei normaler Pressung 5–8%, mitunter, besonders wenn für Fütterungszwecke fettreichere Kuchen (z. B. Cocos) verlangt werden, auch mehr (bis 12%)³.

Tabelle 155. Fettgehalt von Ölsaaten und Ölf Früchten.

Material	Fett %	Material	Fett
Babassukerne	66–69	Oliven, Fleisch	40–60
Baumwollsaat	18–25	„ Kern	12–15
„ „entschält	30–40	Ölpalme, Fleisch	65–72
Cocosfrucht, Kern (Coprah)	57–75	„ Kern	45–55
Erdnuß, enthülst	42–56	Paranuß, Kern	50–67
Hanfsaat	30–35	Raps (Rüben).	33–43
Kakaofrucht	37–56	Ricinussaat	45–60
Leinsaat (Linum) europ.	24–26	Senfsamen.	15–35
„ „ostind.	34–40	Sesamsaat	47–56
Leindottersaat (Camelina)	31–34	Sojabohnen	17–28
Mais, Keim.	40–50	Sonnenblumenkerne	42–55
Mandel	38–50	Traubenkerne, frische Trester	3–8
Mohn	41–50	„ getrocknet	16–18
Mowrah	50–55	Tucumanfrüchte, Fleisch	31–37
		Walnuß, Kern	48–65

¹ Besonders bewährt hat sich eine Raspelmühle des Alexanderwerkes mit der Rapselscheibe 9.

² Hersteller: Albert Dargatz, Hamburg, Pferdemarkt 66. Der Apparat hat sich sehr gut bewährt.

³ Preßkuchen werden außer auf Fettgehalt hauptsächlich auf Proteingehalt (Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl), stickstofffreie Extraktstoffe und Rohfasergehalt geprüft. Näheres hierüber s. König: l. c.

V. Systematische Prüfung roher und raffinierter Fette¹.

(Unter Mitwirkung von G. Weiss.)

1. Probenahme s. S. 122 f.

2. Voruntersuchung und Feststellung des weiteren Prüfungsganges.

a) Qualitativer Nachweis von Fett erfolgt makrochemisch durch die Verseifungsprobe (s. S. 113), durch die Erhitzungsprobe (es tritt bei starkem Erhitzen, evtl. mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat, der stechende Geruch des Acroleins auf) oder durch die folgende, sehr zuverlässige Acroleinprobe: Die Dämpfe von 1 g mit 10 g Sand geglühter Substanz werden in 3 ccm Schiffisches Reagens² geleitet. Diese Lösung, die sich rot färbt, wird 15 min im Wasserbad erwärmt und 5 min abgekühlt³. Bei Gegenwart von Acrolein tritt Indigoblaufärbung ein. Ammoniakalische Silberlösung wird von Acrolein schon in der Kälte reduziert. Charakteristisch ist auch das Verhalten eines auf Wasser rotierenden Campherstückchens: Eine Spur von Fett, auf die Wasseroberfläche gebracht, verhindert das Rotieren augenblicklich, das auf Zusatz von Alkali wieder eintritt⁴. Mikrochemisch macht man Fett durch Verseifen oder durch Anfärben sichtbar.

b) Äußere Erscheinungen. Farbe (evtl. colorimetrische Messung), Geruch, insbesondere beim Verreiben des Fettes auf der Handfläche, Geschmack geben in geübten Händen oft schon beachtenswerte Hinweise auf Reinheit oder bestimmte Zusätze (Tran, Holzöl, Cocosfett, Leinöl usw.).

Fluoreszenz im Tageslicht kann von Mineralöl, Harzöl, Umwandlungsprodukten des Öles herrühren. Sie zeigt sich als grünlicher oder bläulicher Schimmer an einem auf schwarzes Glanzpapier gebrachten Öltropfen.

Im ultravioletten Licht fluorescieren alle Öle und Fette⁵, die meisten in charakteristischer Weise; z. B.⁶ leuchtet Sesamöl unter der Quarzlampe leicht gelb, Maisöl gelbgrün, Haselnußöl schwach blau, Ricinusöl kräftig blau, Sojaöl dunkelgrün, kaltgepresstes Olivenöl gelblich, raffiniertes Olivenöl himmelblau⁷, Schmalz weißlich bis gelblich⁸, Trane von braun über alle Nuancen gelb bis blau⁹. Nach Haitinger, Jörg und Reich¹⁰ läßt sich aus allen Fetten durch Ausschütteln mit verdünnter Essigsäure ein blau fluoreszierender Extrakt gewinnen. Feder und Rath¹¹ konnten in einem schwach weißlich leuchtenden Schweineschmalz durch Paraffinzusatz kräftig blaue Fluoreszenz hervorrufen und halten deshalb Reste von Kohlenwasserstoffen für Träger der Fluoreszenz, während van Raalte¹² glaubt, daß frische Fette einen durch Digitonin fällbaren Stoff (Vitamin?) enthalten, der die Fluoreszenz verhindert.

¹ Vgl. Deutsche Einheitsmethoden 1930, Wizöff; A. Grün: Analyse der Fette und Wachse, Bd. 1. Berlin: Julius Springer 1925.

² Zu bereiten durch Einleiten von SO₂ in eine Lösung von 0,25 g Fuchsin in 1 Liter Wasser bis zur Entfärbung. SO₂-Überschuß ist zu vermeiden.

³ François: Ann. Chim. analyt. **22**, 96 (1917).

⁴ Carrière: Chem. Weekbl. **20**, 206 (1923).

⁵ Carrière: ebenda **25**, 632 (1928).

⁶ Marcille: Ann. Falsifications **21**, 189 (1928).

⁷ Stratta u. Mangini: Giorn. Chim. ind. appl. **10**, 205 (1928); Baud u. Courtois: Ann. Falsifications **20**, 574 (1927).

⁸ Lenfeld: Ztschr. Fleisch- u. Milchhyg. **39**, 451 (1929).

⁹ Marcellet: Chim. et Ind. **21**, 527 (1929).

¹⁰ Haitinger, Jörg u. Reich: Ztschr. angew. Chem. **41**, 815 (1928).

¹¹ Feder u. Rath: Ztschr. Unters. Lebensmittel **54**, 321 (1927).

¹² van Raalte: Chem. Weekbl. **25**, 544 (1928).

Der analytische Wert der Prüfung unter der Quarzlampe, z. B. zur Erkennung von raffiniertem Olivenöl¹, von verdorbenem oder verfälschtem Schweineschmalz² und von extrahierter Kakaobutter³ ist noch sehr zweifelhaft. Die für Jungfernöle charakteristische Fluorescenz kann bei raffinierten Ölen durch einen Zusatz von Carotin oder Chlorophyll⁴, von Annattofarbstoff⁵ oder von Teesamenöl⁶ hervorgerufen werden; einwandfreie Schmalze holländischer Herkunft⁷ zeigten die leuchtend blauviolette Fluorescenz, die sonst verfälschtem oder raffiniertem Schmalz eigen ist; nach van Roon⁸ ist auch bei Kakaobutter das Auftreten von starker Fluorescenz kein sicheres Zeichen für Gegenwart von Extraktionsbutter, weil die gleiche Fluorescenz bei Preßbutter nach Ausbleichung durch Licht auftreten kann.

Zähe und fadenziehende Konsistenz läßt auf Gegenwart von Kalkseifen schließen, die z. B. in Extraktionsknochenfetten vorkommen. Emulsionsbildungen beim Schütteln mit destilliertem Wasser und Rötung mit Phenolphthalein deuten auf Gegenwart von Alkaliseifen hin. Im Zweifelsfall entscheidet die Aschenprobe (s. S. 120).

c) Erhitzungsprobe. Trübungen der Fette, welche nicht von Wasser herrühren (Samenteile und sonstige mechanische, zufällige Verunreinigungen) bleiben beim Erhitzen im Reagensglas oder in der Schale auch nach Vertreiben des Wassers auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden der Wasserdampfbläschen bestehen. Trübungen, welche von Ausscheidungen natürlicher Bestandteile des Fettes herrühren, wie leichter erstarrende Fettsäuren und Glyceride (z. B. in Cottonöl, Arachisöl), verschwinden durch Schmelzen beim Erhitzen auf dem Wasserbad, kehren aber nach dem Erkalten wieder.

d) Qualitative Prüfung auf Verseifbarkeit ist eine der wichtigsten Vorproben (Ausführung s. S. 113).

e) Prüfung auf Extraktionslösungsmittel. In durch Extraktion gewonnenen Fetten (z. B. Sulfurolivenen, Knochenfetten usw.) finden sich unter Umständen erhebliche Mengen von Lösungsmittelresten, zu deren Nachweis man eine kleine Probe Öl bzw. Fett im Destillierkölbchen für sich oder im Wasserdampfstrom erhitzt und unter Beobachtung der Temperatur feststellt, ob und in welchen Mengen Lösungsmittel überdestillieren.

f) Weiterer Prüfungsgang. Wird das zu prüfende Fett als solches benutzt, z. B. als Speiseöl (Olivenöl, Erdnußöl, Leinöl usw.), Speisefett (Schmalz, Cocosfett, Butter usw.), als Schmieröl (Rüböl, Knochenöl, Spermacetiöl) oder auch zur Firnis-, Lack- oder Linooleumfabrikation (Leinöl, Holzöl), so genügt die Feststellung der Abwesenheit fremder Fette mittels der S. 730f. beschriebenen qualitativen Reaktionen und der S. 742f. geschilderten quantitativen Reaktionen, wobei in einzelnen Fällen, z. B. bei Leinöl zur Linooleumfabrikation, auch bei völliger Reinheit noch Qualitätsunterschiede nach der Höhe der Jodzahl und Hexabromidzahl in Betracht kommen. Anders liegt der Fall, wenn das Fett bzw. Öl durch Spaltung in der Kerzen-, Seifenindustrie u. dgl. weiter auf Kerzenfettsäuren, Seifen usw. verarbeitet werden soll. Alsdann genügt nicht die bloße Feststellung der Abwesenheit fremder Zusätze, sondern es muß noch die Menge des Verseifbaren und Unverseifbaren im Gesamtfett und die Menge der Gesamtfettsäuren (gegebenenfalls unter besonderer Bestimmung der kernseifensiederisch nicht verwertbaren petrolätherunlöslichen Oxyssäuren) ermittelt werden.

In jedem Fall aber ist das ätherlösliche Gesamtfett, der Gehalt an Wasser und suspendierten, mechanischen Verunreinigungen („Schmutz“) zu ermitteln, wenn das Fett nicht ein wasser- und aschenfreies, bei Zimmertemperatur klares Öl bzw. ein beim Erwärmen auf dem Wasserbad klar schmelzendes Fett darstellt.

¹ Sydney Musher u. Willoughby: *Oil Fat Ind.* **6**, 15 (1929); Parry: *Chemist and Druggist* **111**, 92, 162 (1929); Droop Richmond: ebenda **111**, 162, 229 (1929).

² Lenfeld: *l. c.*; Weiß: *Ztschr. Unters. Lebensmittel* **56**, 341 (1928).

³ van Roon: *Chem. Weekbl.* **26**, 576 (1929); Schmandt: *Ztschr. angew. Chem.* **42**, 1039 (1929); Rippert: *Ann. Falsifications* **22**, 459 (1929).

⁴ Nasini u. Cori: *Annali Chim. appl.* **19**, 46 (1929).

⁵ Sydney Musher: *Oil Fat Ind.* **6**, 19 (1929).

⁶ Bolton: *Analyst* **55**, 746 (1930).

⁷ Druten: *Ztschr. Unters. Lebensmittel* **57**, 60 (1929). ⁸ van Roon: *l. c.*

Ist bei der qualitativen Verseifungsprobe (s. S. 113) auf Wasserzusatz keine klare Lösung erfolgt, so ist, wenn nicht der qualitative Befund der Unreinheit des Fettes genügt, das Unverseifbare quantitativ gemäß S. 728 zu bestimmen.

Der Glycerinegehalt braucht bei Fetten in der Regel nicht bestimmt zu werden; nötigenfalls kann er aus der Verseifungs- bzw. Esterzahl bei bekanntem Mol.-Gew. der Fettsäuren berechnet werden (s. S. 832). Die genaue quantitative Bestimmung erfolgt nach dem Verseifen des Fettes und Zersetzen mit Mineralsäure gemäß S. 843 im Sauerwasser.

3. Quantitative Bestimmung des Ätherlöslichen (Gesamtfett und Unverseifbares), der mechanischen Verunreinigungen und des Wassers, einschließlich flüchtiger organischer Stoffe.

a) Der äthylätherlösliche Teil („Ätherlösliches“, Ätherextrakt) eines Rohfettes enthält das verseifbare Gesamtfett (Neutralfett, freie Fettsäuren), daneben Beimengungen anderer verseifbarer (Harz, Naphthensäuren) sowie natürlicher und zugesetzter, ätherlöslicher unverseifbarer Stoffe (Cholesterin, Phytosterin, Kohlenwasserstofföle, Farbstoffe, Alkaloide), Spuren von Seifen u. dgl. Wird das Fett vor dem Lösen in Äther mit Salzsäure gekocht (s. u.), so enthält der ätherlösliche Teil auch die vorher an Basen gebundenen Fettsäuren.

(Wizöff.) Bei seifenfreiem, nicht zu unreinem Material löst man etwa 3—5 g in 100 cem Äthyläther, trocknet die ätherische Lösung $\frac{1}{2}$ h mit 10 g Na_2SO_4 , filtriert und wäscht mit getrocknetem Äther nach. Nach dem Abtreiben der Hauptmenge Äther aus dem Filtrat wird der Rückstand in Rücksicht auf Gegenwart flüchtiger Säuren (Cocosfett, Palmkernfett usw.) bei 50—60° durch Aufblasen von Luft aus einem Handgebläse von den letzten Ätherresten befreit, bei 50—60° getrocknet und gewogen. Leichtoxydierbare Fette (Leinöl, Tran usw.) müssen im Kohlensäure- oder Stickstoffstrom getrocknet werden. Gewichtskonstanz ist erreicht, wenn die Gewichtsänderung nach $\frac{1}{4}$ std. Trocknungszeit 0,1% nicht überschreitet. Bei Talg fetten u. dgl., welche keine flüchtigen Säuren enthalten, auch Knochenfetten usw., kann der ätherlösliche Rückstand ohne Vortrocknung der Ätherlösung mit Natriumsulfat bei 80—100° auf dem Wasserbade oder im Trockenschrank getrocknet werden.

Bei sehr unreinen Fetten verreibt man das abgewogene Fett mit der doppelten Menge ausgeglühtem Sand, Asbest oder extrahiertem Sulfitzellstoff zum Brei, trocknet diesen vorsichtig (s. o.) und zieht ihn im Extraktionsapparat erschöpfend mit Äthyläther aus (vgl. auch S. 723). Der Extrakt wird, wie oben beschrieben, weiter behandelt.

Für manche technischen Zwecke ist auch die als Seife (Ca-seife in Benzin-knochenfett, Na-seife in Soapstock) vorliegende Fettsäuremenge verwertbar, z. B. bei der Stearin- oder Seifenfabrikation.

Zur Ermittlung des Fettgehalts einschließlich solcher als Seifen gebundener Säuren werden 3—5 g Fett mit 10 cem 25%iger Salzsäure (Indicator Methylorange) am Rückflußkühler erwärmt, bis sich das Fett klar abgeschieden hat. Nach Abkühlen werden 50 cem Äther durch das Kühlrohr gegossen und, falls sich durch kurzes Schütteln keine klare Fettlösung bildet, noch einmal gekocht. Die Fettlösung wird mit dem Sauerwasser in einen Scheidetrichter gebracht, das abgezogene Sauerwasser wird erschöpfend ausgeäthert, und die vereinigten Ätherauszüge werden mit 10%iger Kochsalzlösung mineral säurefrei gewaschen. Das Abtreiben des Äthers, Trocknen und Wägen des Rückstandes erfolgt in der oben beschriebenen Weise (Wizöff).

b) Mechanische Verunreinigungen (Trübstoffe, gewöhnlich als „Schmutz“ bezeichnet), beim Auflösen einer gewogenen Menge Substanz in gut getrocknetem

Äther und Trocknen des Rückstandes bei 100° als ätherunlöslicher Rückstand gewonnen, können bei gepreßten Ölen Gewebeteilchen, Zelltrümmer, Pflanzenschleim, bei festen Fetten gelegentlich auch Beschwerungs- und wasserbindende Mittel, wie Seife, Ton, Kreide, Stärke, Holzmehl u. dgl., enthalten. Die Menge des getrockneten und gewogenen ätherunlöslichen Rückstandes gibt den Gesamtgehalt an anorganischen und organischen, bei 100° nicht flüchtigen Verunreinigungen („Gesamtschmutz“), die Differenz dieses Betrages gegenüber der Aschenmenge des Rückstandes (anorganische Verunreinigungen) ergibt die Menge der vorhandenen mechanischen organischen Verunreinigungen. Im Rückstand enthaltene Seifen entfernt man durch Auswaschen mit aschefreiem heißem Öl und Nachspülen mit Benzin.

Zerkleinerte Teile von Pflanzensamen, Schleim- und Eiweißstoffe, von ungenügendem Ablagern und Reinigen der Öle herrührend, die sich, oft als Bodensatz, in Leinölen, Rübölen usw. finden, werden wie folgt erkannt:

Beim Schütteln des Öles mit dem gleichen Volumen Wasser oder besser wässriger Alaunlösung¹ in der Wärme setzt sich das Wasser bei merklichem Schleimgehalt mit weißlicher Trübung ab, die sich selbst durch öfteres Filtrieren nicht entfernen läßt. Nach längerem Stehen bildet sich zwischen Öl und Wasser eine weiße, flockige Schicht. (Weißliche Emulsionen können auch von Alkaliseifen herrühren, sind dann aber durch Schütteln mit Salzsäure und Äther zerstörbar.)

Bei längerem Erhitzen geben schleimhaltige Öle die Erscheinung des „Brechens“ (die Reaktion tritt nur bei Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren ein):

50—100 g Öl werden in einem Becherglase einige Zeit auf 250° erhitzt; Schleim- und Eiweißstoffe scheiden sich dabei flockig (froschlaichartig) aus. Man filtriert die Niederschläge durch ein gewogenes Filter warm ab (etwa ausgeschiedene feste Glyceride gehen mit in Lösung), reinigt sie von anhaftendem Öl durch Auswaschen mit Petroläther, wägt nach dem Trocknen bei 105° und prüft sie dann unter dem Mikroskop. Hierbei zeigen sich an den Pflanzentrümmern die den betreffenden Samen eigentümlichen Zellstrukturen, z. B. Pigmentschichten, Oberhaut, Haare usw. Beim Kochen mit Salzsäure geben die Schleimstoffe nach J. König, falls sie aus Kohlenhydraten bestehen, zu etwa 60% Traubenzucker, welcher quantitativ durch Kochen mit Fehlingscher Lösung bestimmt werden kann; 10 Teile Traubenzucker entsprechen 16,72 Teilen Schleim.

Die Menge der Eiweißstoffe im Niederschlag wird durch Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl festgestellt.

Aschegehalt: Bestimmung s. S. 120.

c) Gehalt an freier Mineralsäure, freiem Alkali: Bestimmung s. S. 109.

d) Flüchtige Stoffe. An flüchtigen Stoffen kommen in Betracht: Wasser, Lösungsmittel, flüchtige Fettsäuren, ätherische Öle (als Denaturierungsmittel). Man bestimmt sie durch Erwärmen von 5 g Fett und 20 g ausgeglühtem Quarzsand in einer mit Glasstab tarierten flachen Schale im Luftbad auf 100° bis zur Gewichtskonstanz (bei Gegenwart oxydabler Stoffe muß im Stickstoff- oder Kohlen säurestrom getrocknet werden) oder durch Trocknen bei 60° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe oder durch Destillation mit Wasserdampf von 30—50 g Substanz. Bei der letzteren Bestimmung kann man im Destillat die Menge der flüchtigen Fettsäuren nach Zusatz von Alkohol titrimetrisch ermitteln. Wasser kann direkt nach der Xylolmethode (s. S. 117) oder indirekt als Differenz (Gewichtsverlust bei 100° — Wasserdampfdestillat = Wasser) bestimmt werden.

Rosmarinöl wird häufig Olivenöl u. a. als Denaturierungsmittel hinzugefügt. Es hat charakteristischen Geruch, enthält hauptsächlich d-Pinen, daneben Camphen, Cineol, Campher und Borneol, hat $d_{15} > 0,90$ und Kp. 150/180°. Lavendelöl, aus Lavendelblüten gewonnen, ist gelblich oder grünlich, hat $d_{15} = 0,88/89$, ist linksdrehend, besteht hauptsächlich aus Linalylacetat und anderen Estern des Linalools neben Geraniol und Cineol, ist also größtenteils verseifbar; es enthält keinen Campher. Über sonstige ätherische Öle s. S. 887². Nachweis von Nitrobenzol und Nitronaphthalin s. S. 122.

¹ J. Davidsohn: Privatmitt.

² Vgl. auch Gildemeister-Hoffmann: Die ätherischen Öle, 3. Aufl. Miltitz bei Leipzig 1928.

4. Gehalt an Unverseifbarem.

Das „Unverseifbare“ umfaßt die wasserunlöslichen natürlichen unverseifbaren Stoffe (Sterine, Kohlenwasserstoffe) sowie mit gewöhnlichem Wasserdampf nicht flüchtige, fremde unverseifbare organische Stoffe (Mineralöle usw.).

Die Differenz zwischen „Ätherlöslichem“ und „Unverseifbarem“ bildet das „verseifbare Gesamtfett“ (Fettsäuren + Neutralfett). Die Menge des Unverseifbaren wird am besten mit Äthyläther bestimmt. In einigen Fällen führt Petroläther schneller zum Ziel, liefert aber z. B. bei Fischtranen leicht zu niedrige Werte.

Äthyläther-Methode (Wizöff)¹. In einer Schale werden 5 g Fett mit 12 bis 15 ccm alkoholischer 2-n KOH auf dem Sandbade verseift, wobei das Gemisch unter ständigem Rühren vorsichtig zur Trockne gebracht wird. Die mit 50 ccm warmem Wasser aufgenommene Seife wird, unter Nachspülen mit 10 ccm Alkohol, in einen Scheidetrichter übergeführt, die erkaltete Lösung wird mit 50 ccm Äthyläther ausgeschüttelt; das Ausschütteln wird 2—3mal mit je 25 ccm Äther wiederholt. Falls sich die Schichten nicht klar absetzen, so gibt man einige Kubikzentimeter Alkohol dazu, die man am Rande des Scheidetrichters herabfließen läßt.

Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 1—2 ccm 1-n HCl und 8 ccm Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Methylorange gewaschen; nach dem Abziehen der Säureschicht entsäuert man mit 3 ccm alkoholischer 0,5-n KOH und 7 ccm Wasser. Nach Abziehen der Laugenschicht und Abdestillieren des Äthers wird der Ätherextrakt bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Petrolätherextrakt (Wizöff). 5 g Fett werden mit 12—15 ccm alkoholischer 2-n KOH 20 min am Rückflußkühler verseift; darauf wird die gleiche Menge Wasser hinzugegeben und, falls Abscheidungen auftreten, noch einmal aufgeköcht. Die erkaltete Seifenlösung wird mit 50%igem Alkohol in einen Scheidetrichter gespült und mindestens 2mal mit je 50 ccm Petroläther ausgeschüttelt². Emulsionen werden durch Zugabe kleiner Mengen konz. Kalilauge, 10%iger KCl-Lösung oder Alkohol zerstört. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden einmal mit 50%igem, leicht alkalisch gemachtem Alkohol und dann so oft mit je 25 ccm 50%igem Alkohol gewaschen, bis dieser durch Phenolphthalein nicht mehr gerötet wird, wenn man ihn mit der 2—3fachen Wassermenge verdünnt. Das weitere Behandeln der Petrolätherlösung erfolgt wie unter „Äthyläther-Methode“ angegeben.

Natürliche unverseifbare Stoffe der Fette (s. S. 632) lassen sich im Unverseifbaren oft schon durch ihre äußere Beschaffenheit ohne weiteres als höhere Alkohole (Cholesterin bzw. Phytosterin) erkennen³; sie sind im Gegensatz zu Mineralöl in warmem 90%igem Alkohol leicht löslich und kristallisieren aus diesem in der Kälte in charakteristischen Formen (s. S. 731); ferner zeigen sie Jodzahl etwa 70, die aber schon bei Gegenwart von 1—2% Mineralöl aus Erdöl im ursprünglichen Fett auf die Hälfte und weiter herabgedrückt wird. Bei Istd. Kochen der unverseifbaren Anteile mit dem doppelten Volumen Acetanhydrid setzt sich nach dem Erkalten etwa vorhandenes Mineralöl ölig oben ab. Die höheren Alkohole bleiben entweder in Lösung oder scheiden sich, sofern sie wie Cholesterin und Phytosterin hochschmelzend sind, kristallinisch als Acetate in der Flüssigkeit aus.

¹ Fahrion: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 27, 134, 146 (1920).

² Auch durch wiederholtes Ausschütteln der Seifenlösung läßt sich nicht verhindern, daß Reste unverseifbarer Stoffe in der verdünnt-alkoholischen Seifenlösung verbleiben. Nach J. Davidsohn und C. J. Better [Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 88, 291 (1931)] werden die hierdurch bedingten Fehler am kleinsten, wenn die Seifenlösungen einen Überschuß von 2 ccm 0,5-n KOH enthalten. Ein Nachwaschen der Petrolätherschicht mit Alkohol soll sich dann erübrigen, da Seife nur in Spuren in den Petrolätherextrakt übergeht, die daraus durch Filtrieren oder durch Zusatz von getrocknetem Natriumsulfat entfernt werden können.

³ Fendler: Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 14, 163 (1904).

5. Gehalt an freien Fettsäuren und Neutralfett.

Titration einer gewogenen Menge des Fettes mit 0,1-n-Lauge gemäß S. 111 ergibt den Gehalt an freier Säure, der nach S. 756 in Gew.-% zu berechnen ist. Die Differenz gegenüber dem nach S. 728 bestimmten „verseifbaren Gesamtfett“ ergibt den Neutralfettgehalt.

6. Quantitative Bestimmung der Gesamtfettsäuren.

Zur Bewertung eines Fettes hinsichtlich der Ausbeute bei der Seifen- und Kerzenfabrikation ist die Bestimmung der Gesamtfettsäuren, d. i. der Summe der vom Unverseifbaren befreiten normalen und oxydierten Fettsäuren erforderlich, da die Ausbeute je nach dem Gehalt des Gesamtfettes an freien Fettsäuren, Neutralfett und der Art der Glyceride verschieden sein kann.

a) Gesamtfettsäuren einschließlich der petrolätherunlöslichen Oxysäuren (Wizöff).

Die aus dem Ätherextrakt oder dem ursprünglichen Fett selbst nach 4. erhaltene, vom Unverseifbaren befreite Seifenlösung wird eingedampft, bis der Alkohol verjagt ist, mit Methylorange und weißer verdünnter Salzsäure bis zur kräftigen Rotfärbung versetzt und nach Erkalten mit Äthyläther erschöpfend ausgeschüttelt. Man wäscht den Ätherextrakt sorgfältig mit 10%iger Kochsalzlösung neutral, trocknet die ätherische Lösung gemäß 3. (S. 726) mit Na_2SO_4 und behandelt sie, wie dort beschrieben, weiter.

b) Gesamtfettsäuren ausschließlich der petrolätherunlöslichen Oxysäuren (Wizöff).

Die Ausschüttelung der Fettsäuren wird mit warmem Petroläther (30/50, frei von aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen) vorgenommen, der unter Umschwenken in dünnem Strahl zugegossen wird; die Oxysäuren scheiden sich dabei in braunen Flocken aus oder setzen sich an der Gefäßwand ab. Petroläther und Sauerwasser werden durch ein Filter abgelassen, das mit Petroläther nachzuwaschen ist. Das Verjagen des Lösungsmittels, das Trocknen und Wägen der Fettsäuren erfolgt in der oben beschriebenen Weise.

7. Quantitative Bestimmung der petrolätherunlöslichen Oxysäuren.

Die für Kernseifengewinnung und Fettsäuredestillation ungeeigneten Oxysäuren¹ (vgl. S. 854) besitzen für andere Industrien (z. B. Dégrasfabrikation) besonderen Wert. Man bestimmt sie nach folgendem Verfahren², das allerdings nicht für Ricinusöl gilt, da die in diesem enthaltene Ricinolsäure nur für sich allein in Petroläther schwer löslich, bei Gegenwart anderer Fettsäuren dagegen leicht löslich ist.

(Wizöff.) Die nach 6 b) abgeschiedenen Oxysäuren werden mit warmem Alkohol, oder, falls sie nicht völlig löslich sind, mit Chloroform-Alkohol (1 : 1) herausgelöst, im Scheidetrichter mit Wasser mineralsäurefrei gewaschen und nach Abtreiben des Lösungsmittels getrocknet (100°) und gewogen. Größere Mengen von Oxysäuren können andere Fettsäuren eingeschlossen halten und sind daher nochmals zu verseifen und wie vorstehend abzuscheiden; ebenso sind die ins Sauerwasser gegangenen Oxysäuren durch Verseifen des Trockenrückstandes wie oben herauszuholen.

¹ Stiepel: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 41, 700 (1921).

² Fahrion: Ztschr. angew. Chem. 11, 782 (1898); 15, 1262 (1902).

Das Aufnehmen der nach 6 a) mit Äther ausgeschüttelten Fettsäuren in warmem Petroläther ermöglicht ebenfalls eine Abtrennung der Oxyfettsäuren.

Indirekt kann man die Oxyssäuren aus der Differenz der nach 6 a) und 6 b) erhaltenen Fettsäuremengen bestimmen.

8. Reaktionen zur Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen Fetten.

a) Phytosterinacetatprobe.

Auf dem Schmelzpunktsunterschied zwischen Phytosterinacetat (Schmelzpunkt 125,6—137,0°, korr.¹) und Cholesterinacetat (Schmelzpunkt 114,3°, korr.) beruht die Prüfung auf Gegenwart pflanzlicher Fette in tierischen. Da Phytosterinacetat in Alkohol schwerer löslich ist als Cholesterinacetat, wird beim Umkrystallisieren einer Mischung aus Alkohol das Phytosterinacetat in dem auskrystallisierenden Teil angereichert. Bei Anwesenheit von Wollfett, geblasenen oder oberhalb 200° hydrierten Fetten ist die Probe sehr unsicher. Die Sterine werden nach Bömer² durch Äthyläther aus den verseiften Fetten ausgezogen oder bequemer nach Windaus³ als Digitonide (s. S. 635/36) direkt aus den Fetten oder Fettsäuren abgeschieden. Das umständlichere Bömersche Verfahren ist zu empfehlen, wenn das ziemlich teure Digitonin nicht vorhanden ist; es erfordert jedoch größere Fettmengen und gestattet nur die Abscheidung der gesamten Sterine, ohne eine Unterscheidung zwischen ursprünglich freien und gebundenen Sterinen zu ermöglichen.

α) Bömersches Verfahren. 100 g Fett werden im Literkolben mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge (200 g KOH + 1000 ccm 70 vol.-%iger Alkohol) verseift. Die klare, noch $\frac{1}{2}$ —1 h weiter erwärmte Seifenlösung wird in einen mit 300 ccm Wasser beschickten 2-l-Scheidetrichter gefüllt und der Kolben mit 300 ccm Wasser nachgespült. Die erkaltete Lösung wird mit 800 ccm Äthyläther kräftig durchgeschüttelt (1 min) und der Ätherauszug nach dem klaren Absetzen abgezogen und von mitgerissener Seifenlösung abfiltriert. Man äthert noch 2—3mal mit je 400 ccm aus, destilliert von den vereinigten Auszügen den Äther ab, kocht den Rückstand (Sterine, Seife) mit 10 ccm Lauge (s. o.) 10 min, um evtl. Spuren von unverseiftem Fett zu verseifen, und äthert den Rückstand zweimal mit je 100 ccm aus. Der mehrmals gewaschene Ätherauszug wird zur Entfernung von Wasser usw. filtriert, eingedampft und der Rückstand, der bei tierischen Fetten schön strahlig krystallinisch ist, getrocknet. Der trockene Rückstand wird aus wenig absolutem Alkohol umkrystallisiert, indem zur heißen alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad bis zum Eintreten einer Trübung Wasser hinzugefügt wird und die beim Erkalten ausfallenden Krystalle abgesaugt werden.

Die ausgeschiedenen Krystalle werden nötigenfalls zur weiteren Reinigung noch in alkoholischer Lösung mit Knochenkohle gekocht, wodurch zahlreiche Umkrystallisationen bis zum konstanten Schmelzpunkt erspart werden, und alsdann mikroskopisch untersucht. Cholesterin (Schmelzpunkt 148,5° korr.) zeigt meistens die rhombische Form, Abb. 192, Phytosterin (Schmelzpunkt 132—144° korr.) vielfach dünne Nadeln wie Abb. 193. Mischungen beider Sterine krystallisieren meist in den Formen des Phytosterins, auch bei stark überwiegendem Cholesterin. Tierisches Fett läßt sich daher in pflanzlichem nur bei sehr starken Zusätzen des ersteren nachweisen⁴. Zur weiteren Identifizierung werden die Sterine in die Acetate übergeführt (s. β).

¹ Die weiten Grenzen rühren davon her, daß Phytosterin kein einheitliches Produkt ist (s. S. 636).

² Bömer: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 1, 32, 38 (1898); Bömer u. Winter: ebenda 4, 1070 (1901).

³ Windaus: Ber. 42, 244 (1909).

⁴ F. Zetsche: Pharmaz. Zentralhalle 39, 877f. (1898).

β) Digitoninprobe (Ausführungsform nach der Wizöff-Vorschrift)¹.

10–50 g Fett (je nach dem zu erwartenden Steringehalt) werden in einem durch Uhrglas bedeckten Kolben von 500 cem Inhalt mit 20–100 cem alkoholischer

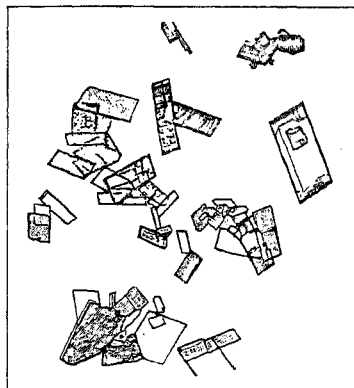


Abb. 192. Reines Cholesterin.

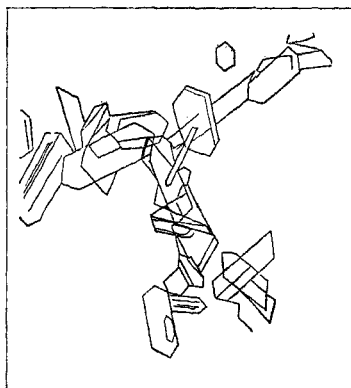


Abb. 193. Reines Phytosterin.

Kalilauge (200 g KOH in 1000 cem 70 vol.-%igem Alkohol) etwa $\frac{1}{2}$ h auf siedendem Wasserbad verseift. Die Seifenlösung wird mit dem gleichen Volumen heißen Wassers versetzt. Man erhitzt, bis sich die Fettsäuren als klares Öl an der Oberfläche gesammelt haben, und filtriert, nötigenfalls im Heißwassertrichter, durch ein Filter aus dichtem Papier, das man zuvor halb mit heißem Wasser füllt. Nach Abtropfen der wässrigen Flüssigkeit werden die Fettsäuren durch ein trockenes Filter in ein Becherglas von 200 cem klar filtriert und bei 60–70° mit 20–50 cem einer 1%igen Lösung von Digitonin² in 96%igem Alkohol versetzt. In 1 h bei 70° hat sich das Digitonid krystallinisch ausgeschieden. Nach Zusatz von 20–25 cem Chloroform zu dem noch heißen Gemisch saugt man den Niederschlag auf einer zuvor erwärmten Nutsche ab und wäscht zur Entfernung etwa erstarrter Fettsäuren mit erwärmtem Chloroform und Äther nach. Der Niederschlag wird auf dem Filter 10 min bei 100° getrocknet und feinerzrieben zur Entfernung von Fettsäureresten in einem kleinen

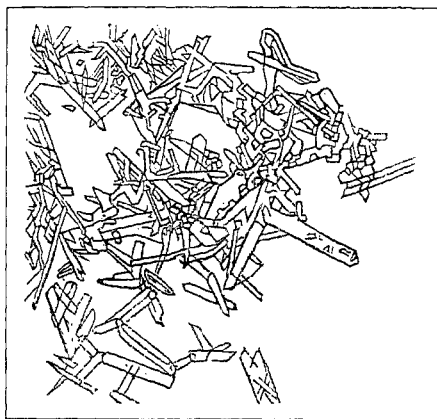


Abb. 194. Gemisch von Cholesterin und Phytosterin aus Schweineschmalz mit 10% Cottonöl.

¹ Die Methode entspricht im wesentlichen der für Nahrungsmitteluntersuchungen vorgeschriebenen Ausführungsform, Ztschr. öffentl. Chem. 27, 27 (1921). Über andere Formen s. Marcusson u. Schilling: Chem.-Ztg. 37, 1001 (1913); M. Fritsche: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 26, 644 (1913); Klostermann u. Opitz: ebenda 27, 713 (1914); 28, 138 (1914); A. Ohlig: ebenda 28, 129 (1914).

² Von E. Merck, Darmstadt; vor seiner erstmaligen Benutzung ist es unter Verwendung eines Gemisches von 48 g Schmalz und 2 g Baumwollsaatöl nach obiger Vorschrift auf seine Wirksamkeit zu prüfen.

Schälchen nochmals mit Äther behandelt. Das so gereinigte Digitonid wird 10 min mit 3—5 cem Essigsäure-anhydrid gekocht, noch heiß mit dem 4fachen Volumen 50%igem Alkohol versetzt und in kaltem Wasser abgekühlt. Nach etwa 15 min wird das ausgeschiedene Sterinacetat abgesaugt, mit 50%igem Alkohol ausgewaschen, in wenig Äther gelöst und die Lösung in einer kleinen Schale zur Trockene verdampft. Der Trockenrückstand wird 3—4mal aus etwa 1 cem absolutem Alkohol unter jedesmaligem Abpressen der Krystalle auf einer Tonplatte umkrystallisiert. Von der dritten Krystallisation ab wird jedesmal der Schmelzpunkt bestimmt. Liegt dieser bei 117° (korr.) oder höher, so ist Phytosterin und damit Pflanzenfett zugegen. Durch Verseifen können die Sterine aus den Acetaten abgeschieden und nach α) mikroskopisch untersucht werden.

Will man nur die freien Sterine isolieren, so versetzt man das Fett ohne vorherige Verseifung mit Digitoninlösung und verfährt wie oben.

b) Sergersche Reaktion.

Die Welmanssche¹, von Serger² abgeänderte Probe auf frische Pflanzenfette, die auf der Grün- bzw. Blaufärbung³ einer schwefelsauren Molybdänsäurelösung beruht, soll zwar Pflanzenöle in Mengen bis 10% in tierischen Fetten kenntlich machen; sie fällt aber auch bei ranzigen oder gebleichten Pflanzenölen negativ, bei manchen tierischen Fetten (Tran, ranzigen Fetten) dagegen positiv aus.

9. Biologische Identifizierung von Fetten.

Ein biologischer Fettnachweis beruht darauf, daß Blutserum von Kaninchen, mit dem eines anderen Tieres, z. B. Pferdes, vorbehandelt, in dem Blutserum dieses zweiten Tieres eine Eiweißfällung hervorruft⁴; er wird wie folgt vorgenommen⁵:

50 g Fett werden im sterilen Erlenmeyerkolben mit 200 cem 0,85%iger (physiologischer) Kochsalzlösung bei 2std. Einstellen in eine Kältemischung durch wiederholtes Schütteln ausgelaugt. Mit der abgegossenen Kochsalzlösung werden weitere 50 g Fett ausgelaugt, so daß der Eiweißgehalt auf 0,3% steigt. Die nach zweimaligem Filtrieren über ausgeglühter Kieselgur geklärte Eiweißlösung wird mit Blutserum von Kaninchen, das mit Pferdeblutserum entsprechend vorbehandelt ist, unterschichtet. Nach wenigen Minuten entsteht bei Gegenwart von Pferdefett im ursprünglichen Fett eine spezifische Trübung in Form eines deutlich sichtbaren Ringes.

Die Anwendung der Eiweißdifferenzierungsmethode auf pflanzliche Fette gelang bei Ölen, die von biologisch nicht verwandten Pflanzen stammten und bei Temperaturen unter 65° gepreßt oder extrahiert wurden, so daß sie noch Eiweißreste enthielten⁶. Durch Immunisierung (intraperitoneale Injektion) von Kaninchen mit Auszügen von Erdnuß- und Sesamsamen in physiologischer Kochsalzlösung werden spezifische Sera gewonnen, mit denen Beimischungen von Erdnuß- und Sesamöl zum Olivenöl nachgewiesen werden können.

10. Unterscheidung nicht trocknender und trocknender Öle durch die Elaidinreaktion⁷.

Nicht trocknende Öle, z. B. Olivenöl, werden bei Einwirkung salpetriger Säure durch Bildung von Elaidin fest, trocknende Öle bleiben flüssig oder teigig. Die

¹ Welmans: Pharmaz. Ztg. **36**, 798 (1891); Ztschr. öffentl. Chem. **6**, 127 (1900).

² Serger: Chem.-Ztg. **35**, 581 (1911).

³ Utz: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **19**, 128 (1912).

⁴ Uhlenhuth u. Weidanz: Praktische Anleitung zur Ausführung des biologischen Eiweißdifferenzierungsverfahrens. Jena 1909.

⁵ Wittels u. Welwart: Seifensieder-Ztg. **37**, 1014 (1910).

⁶ Popoff u. Konsuloff: Ztbl. Bakteriöl. **44**, 658 (1916); Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **32**, 123 (1916).

⁷ Boudet: Liebigs Ann. **4**, 11 (1832); s. Benedikt-Ulzer: Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl. 1908, S. 586f., 626, 811.

salpetrige Säure wird aus Quecksilber, Kupferdrehspänen, As_2O_3 oder NaNO_2 und Salpetersäure entwickelt. Heutzutage wird die Elaidinreaktion, weil sie in Mischungen nicht genügend sicher ist, kaum noch in der Fettanalyse benutzt. S. auch S. 719.

11. Nachweis gehärteter Fette (s. S. 828).

12. Prüfung auf Gegenwart einzelner fetter Öle.

a) Prüfung auf Erdnußöl.

Der für Erdnußöl charakteristische Gehalt an hochmolekularen gesättigten Säuren mit 20–26 C-Atomen (sog. Arachin- und Lignocerinsäure¹) läßt Zusätze von über 10 % dieses Öles erkennen.

α) Vorprobe nach Holde² beruht auf der Schwerlöslichkeit des arachin- und lignocerinsäuren Kalis in Alkohol.

(Wizdoff) 0,6–0,7 ccm Öl werden mit 5 ccm alkoholischer Kalilauge (33 g KOH in 1 l 96%igem Alkohol) im graduieren Reagensglas 2 min gekocht; der verdampfte Alkohol wird erneuert. (Der Alkohol darf nicht schwächer als 96%ig sein.) Bei Gegenwart von viel Erdnußöl wird die Seifenlösung bei Zimmertemperatur breiig bis gallertartig fest. 10–12% verraten sich in Oliven- und Mohnölen nach 15 min Stehen bei Zimmertemperatur, in Ricinusölen bei 0° durch flockige Niederschläge in den alkoholischen Seifenlösungen. Da auch andere Öle mit hohem Gehalt an festen Säuren (z. B. Cottonöl, Sesamöl, Rüböl) ähnliche Erscheinungen zeigen, besteht der Wert der Probe darin, daß sich bei Klarbleiben der Seifenlösung eine weitere Prüfung auf Erdnußöl durch das folgende umständliche Verfahren erübrigt.

β) Abscheidung der höchstmolekularen Säuren nach Kreis und Roth³.

Die aus 20 g Öl abgeschiedenen Fettsäuren werden in 100 ccm, bei gehärteten Ölen in 200 ccm Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit alkoholischer Bleiacetatlösung (1,5 g Acetat in 50 bzw. 100 ccm Alkohol) gefällt. Die über Nacht (bei gehärteten Ölen nach 3 h) ausgeschiedenen Bleisalze geben, durch Kochen mit 5%-iger Salzsäure zersetzt, in allen Fällen etwa 2 g Säuren. Diese werden nacheinander aus 50 ccm, 25 ccm, dann aus 12,5 ccm 90%igem Alkohol umkrystallisiert, wobei die Lösungen jedesmal 30 min in Wasser von 15° gestellt werden. Bei Anwesenheit von mindestens 5% Arachisöl liegt der Schmelzpunkt der 3. Krystallisation über 70°. Ist die ausgeschiedene Menge gering, so saugt man im Allihn'schen Röhrchen über Asbest ab, löst in Äther und läßt diesen verdunsten. Unter 70° konstanten Schmelzpunkt kann man manchmal durch Wechsel des Lösungsmittels (Aceton) noch erhöhen. In Zweifelsfällen ist das Mol.-Gew. der abgeschiedenen „Arachinsäure“ zu bestimmen, das bei einem Schmelzpunkt > 70° wesentlich über 300 liegen muß (Stearinsäure 284, Arachinsäure = n-Eikosansäure 312, Behensäure 340, Lignocerinsäure = n-Tetrakosansäure 368). Den Gehalt der Mischung an Erdnußöl findet man annähernd durch Multiplikation der gefundenen Menge über 70° schmelzender Säuren mit 21.

Gehärtete Trane oder Rüböle, in denen bei der Hydrierung Behensäure gebildet wird, geben denselben Befund⁴.

Auch durch Behandlung mit Aceton gelingt nach Fachini und Dorta⁵ die Trennung.

¹ Über die Natur der Arachin- und Lignocerinsäure vgl. S. 622.

² Holde: 3. Aufl., S. 333. 1909.

³ Kreis u. Roth: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **25**, 81 (1913). Das Verfahren ist eine Modifikation der Methode von Renard: Ztschr. analyt. Chem. **12**, 231 (1873).

⁴ Normann u. Hugel: Chem.-Ztg. **37**, 815 (1913).

⁵ Fachini u. Dorta: ebenda **34**, 994 (1910); Atti II. Congr. Chim. pura appl. Palermo 1926, 941.

γ) Besonderer Nachweis von Erdnußöl in Olivenöl¹. 1 g Öl wird in einem 100-cm-Kölbchen mit 5 cm alkoholischer Kalilauge (etwa 8,5% KOH) verseift und die Seife mit 1,5 cm verdünnter Essigsäure (1:2) zersetzt. Die abgeschiedenen Fettsäuren werden mit 50 cm schwach erwärmten Alkohol von 70% nach Zusatz von 2 Tropfen Eisessig gemischt und die Mischung auf 25–30° erwärmt. Bei Gegenwart von Erdnußöl ist die Lösung trüb, die Trübung verschwindet aber beim Erwärmen auf 40°, um beim Abkühlen wiederzukehren. Es scheiden sich dann warzenförmige Krystalle aus, die sich am Boden des Kölbchens absetzen. Reine Olivenöle I. Qualität geben klare Lösungen, die erst beim Abkühlen auf etwa 16° leichte Trübungen aufweisen können, ohne jedoch Krystalle oder Flocken abzuscheiden, 5% Erdnußöl geben bereits charakteristische Abscheidungen.

Bei Gegenwart von raffinierten Olivenölen II. Qualität, Extraktionsölen, Sulfurölen usw. bleibt die Lösung auch beim Erwärmen über 40° (bis auf 60°) trüb. Die Flocken, die sich aus den trüben Lösungen abcheiden, fallen jedoch nicht zu Boden, sondern sammeln sich unterhalb der Oberfläche der Lösung, in Form eines Ringes an. Ganz geringe Mengen derselben lassen die Lösung opak erscheinen. Bei Erdnußöl dagegen bleibt die Lösung selbst nach Abscheidung der Krystalle klar.

b) Prüfung auf Ricinusöl.

α) Ricinusöl ist im Gegensatz zu allen übrigen fetten Ölen und flüssigen Wachsen in starkem Alkohol und in Eisessig löslich, in Benzin (Petroläther) unlöslich. Auch die Ricinolsäuren sind in Petroläther unlöslich, außer bei Gegenwart von 90% Ölsäure.

β) Kalischmelze des Ricinusöles². Bei der Schmelze entstehen charakteristisch riechender Octylalkohol und Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$ (Schmelzpunkt 133°), die sich nach Lösen der Schmelze in Wasser und Fällen der übrigen Säuren mit überschüssigem Magnesiumchlorid im Filtrat beim Ansäuern krystallinisch ausscheidet.

Man erhitzt 1 g Öl mit 0,5 g gepulvertem KOH im Reagensglas über freier Flamme, bis die anfangs stürmische Gasentwicklung (Schäumen) nachgelassen hat und die Masse ziemlich fest geworden ist. Nunmehr läßt man erkalten, löst die Seife in 10 cm heißem Wasser, fällt die unlöslichen Mg-seifen mit 2 cm gesättigter $MgCl_2$ -Lösung, filtriert und säuert das Filtrat mit 1 cm 2-n HCl an. Die ausgeschiedene Sebacinsäure löst sich in kochendem Wasser, ohne vorher zu schmelzen, und krystallisiert beim Erkalten in weißen Nadeln aus.

γ) Beim Destillieren von Ricinusöl im Vakuum entstehen n-Heptylaldehyd $C_7H_{14}O$, (Önanthol), Undecylensäure, Acrolein usw.

δ) Ricinolsäure reagiert frei sowie als Glycerid mit Phosgen bei 100° unter quantitativer Bildung des Chlorkohlensäureesters; die zur Reinheitsprüfung vorgeschlagene Reaktion ist vielleicht auch zur Analyse oxydierter Öle verwendbar³.

c) Nachweis und quantitative Bestimmung von Cocosfett
s. S. 761f.

d) Prüfung auf Baumwollsaatöl (Cottonöl).

α) Halphensche Reaktion⁴ (Wizöff).

Je 2 cm Öl und 1%ige Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff-Pyridin⁵ (1:1) werden im Reagensglas auf 115° (bis zum Sieden des Pyridins) erhitzt. Bei

¹ Nach Bellier u. Carocci-Buzi, s. J. Bellier: Ann. Chim. analyt. Chim. appl. 4, 4 (1899); Lüers: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 24, 683 (1912); Carocci-Buzi: Ann. Ist. sperim. Olivicoltura, Imperia I, 1929, 144. Das Verfahren ist nach F. Wittka (Privatmitt.) sehr brauchbar und wird in Italien viel benutzt.

² Dieser Nachweis ist in der Chem. Fabr. Dr. H. Nördlinger, Flörsheim, gebräuchlich; Privatmitt. von Dr. Caroselli. Vizern u. Guillot: Ann. Chim. analyt. appl. [2] 9, 1 (1927).

³ Piutti u. Curzio: Giorn. Chim. ind. appl. 3, 242 (1921); d. A. Grün: Chem.-Ztg. 47, 847 (1923).

⁴ Halphen: Journ. Pharm. Chim. [6] 6, 390 (1897); C. 1897, II, 1161; vgl. auch Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 3, 773 (1900).

⁵ In der ursprünglichen Vorschrift von Halphen ist statt Pyridin Amylalkohol angegeben, jedoch ist der Cottonölnachweis mit Pyridin nach Gastaldi: Ann. Lab. Chim. Centrale della Gabelle 6, 60 (1912), durch Chem. Revue üb. d. Fett-u. Harzind. 20, 89 (1913), bedeutend empfindlicher.

Anwesenheit von mehr als 1% Cottonöl erfolgt Rotfärbung, die bei verschiedenen Baumwollsaatölen von orange bis tiefrot wechselt.

Trane werden zwar bei wiederholtem Erhitzen auch schwach gefärbt; der rötliche Stich ist aber an den Wandungen des Glases an der ablaufenden dünnen Schicht der Lösung im Gegensatz zu cottonöhlhaltigen Proben nicht zu bemerken.

Nach S. Ivanow¹ ist die Halphensche Reaktion eine allgemeine Reaktion für Öle der Familien Malvaceae, Tiliaceae, Bombaceae.

Bei Kapoköl und Baobaböl ist die Halphen-Reaktion noch intensiver als bei Cottonöl; Unterscheidung der Öle s. γ.

Die Halphensche Reaktion tritt noch bei auf 210° erhitzten, jedoch nicht mehr bei 10 min auf 250° erhitzten Cottonölen ein, ebenso nicht bei geblasenen oder mit rauchender HCl, Cl₂ oder SO₂ behandelten Ölen. Der Reaktionsträger soll ein Äthylen- oder Acetylenderivat sein², evtl. eine ungesättigte Säure³, die an eine doppelte oder dreifache Bindung unter Bildung von chromophoren Sulfoaldehyd- oder Sulfoketogruppen und Rotfärbung Schwefel anlagert. Die nur in sehr geringen Quantitäten vorhandene chromogene Substanz wird zum Teil in den Baumwollsaamenkuchen zurückgehalten und geht in das Milch- und Körperfett der damit gefütterten Tiere über. Daher erhält man die Halphensche Reaktion auch bei Schweinefetten, die von solchen Tieren herrühren, aber keine Zusätze von Baumwollsaamenöl haben. In diesem Falle entscheidet über Gegenwart von Cottonöl die Phytosterinacetatprobe (S. 730).

β) Salpetersäureprobe⁴. Diese nicht sehr zuverlässige Reaktion kann bei Gegenwart von stark erhitztem Baumwollsaatöl herangezogen werden, wenn die Halphensche Reaktion versagt.

Baumwollsaatöle geben beim Schütteln mit dem gleichen Volumen Salpetersäure (1,41) rotbraune, Olivenöle schmutziggelbe Färbungen, die nach längerem Stehen ins Bräunliche übergehen. 20% Cottonöl verraten sich bei dieser Probe noch im Olivenöl. Da indessen auch Rüböl Braunfärbung gibt, dient die Reaktion nur als Vorprobe auf gröbere Zusätze von Cottonöl.

γ) Die Milliausche Reaktion⁵ beruht auf Reduktion von Silbernitrat durch einen aldehydartigen Bestandteil des Baumwollsaatöles.

5 ccm der Fettsäuren des Öles werden in 15 ccm 90%igem Alkohol gelöst, mit 2 ccm einer 3%igen wässrigen Silbernitratlösung 1—3 min gekocht; die Säuren des Baumwollsaatöles färben die Flüssigkeit dunkel und steigen, durch metallisches Silber dunkel gefärbt, an die Oberfläche. Die Reaktion zeigt 5% Cottonöl scharf, 1% durch sehr schwache schokoladenbraune Färbung an. Stark erhitzte Öle geben die Reaktion abgeschwächt oder überhaupt nicht.

Mit 5 ccm absolut-alkoholischer 1%iger Silbernitratlösung geschüttelt, zeigen 5 ccm der getrockneten und geschmolzenen Fettsäuren des Cottonöles in der Kälte höchstens schwache Reduktionserscheinung, während die Säuren von Kapok- oder Baobaböl schon in kurzer Zeit intensive Braunfärbung geben⁶.

e) Prüfung auf Sesamöl.

α) Sesamolreaktion (auch Furfurol- oder Baudouinsche Reaktion genannt). Das im Sesamöl enthaltene Sesamol (Oxyhydrochinon-methylenäther)⁷ läßt sich mit verschiedenen Aldehyden (Furfurol, Vanillin, Piperonal usw.) zu intensiv (meistens rot) gefärbten Verbindungen kondensieren.

¹ S. Ivanow; Ber. dtsh. bot. Ges. **45**, 588 (1927).

² B. Kühn u. F. Bengen; Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **20**, 453 (1910).

³ Raikow; Chem.-Ztg. **24**, 584 (1900).

⁴ Hauchecorne; Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **15**, 79 (1908).

⁵ Milliau; Compt. rend. Acad. Sciences **106**, 550 (1888); vgl. auch E. Bechi; Journ. Pharm. Chim. [5] **9**, 35 (1884).

⁶ Milliau; Les corps gras ind. **31**, Nr. 20 (1905); d. Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **12**, 138 (1905).

⁷ H. Kreis; Chem.-Ztg. **27**, 316, 1030 (1903); **28**, 956 (1904); Malagnini u. Armanni; ebenda **31**, 884 (1907); A. Heiduschka; ebenda **36**, 1272 (1912).

Ausführung der Baudouinschen Reaktion nach Villavecchia und Fabris¹. 5 ccm Öl, in 5 ccm Petroläther gelöst, und 0,1 ccm einer frischen 1%igen alkoholischen Furfurol-Lösung werden mit 5 ccm Salzsäure (1,19)² 1½ min lang stark geschüttelt. Bei Gegenwart von > 1% Sesamöl setzt sich die Säure schön karmoisinrot ab; 0,5% sind noch durch schwache Rosafärbung bemerkbar; bei Abwesenheit von Sesamöl färbt sich die Säure höchstens gelb bis braungelb. Die Färbung ist nur unmittelbar nach der Schichtentrennung maßgebend.

Die Sesamolreaktion ist für die amtliche Unterscheidung von Butter und Margarine, der mindestens 10% Sesamöl zugesetzt sein müssen³, vorgeschrieben. Das benutzte Sesamöl soll in Baumwollsaat- oder Erdnußöl bei einem Mischungsverhältnis 0,5:99,5 noch deutlich nachweisbar sein.

Da Teerfarbstoffe, die mitunter als Schönungsmittel („Buttergelb“) Ölen und Fetten zugesetzt sind, schon mit Salzsäure allein Rotfärbung geben können, müssen die Fette bei amtlichen Untersuchungen⁴ vor Anstellung der Reaktion so lange mit Salzsäure (1,125 und 1,19) ausgeschüttelt werden, bis sich die Säure nicht mehr färbt.

Der Träger der Sesamolreaktion soll beim Füttern von Kühen mit Sesampreßkuchen in einzelnen Fällen in die Milch und somit in die Butter übergehen, weshalb auch reine Butter die Sesamolreaktion geben kann⁵; in Zweifelsfällen ist die Butter daher auf Phytosterin (S. 730) als Merkmal pflanzlicher Öle zu prüfen.

Das italienische Gesetz schreibt für alle Speisefette außer Butter und Olivenöl eine Beimischung von 5% Sesamöl vor. Für Gemische, die weniger als 0,5% Sesamöl enthalten, empfiehlt Lucentini⁶, die Baudouinsche Reaktion im Rückstand eines alkoholischen Auszuges des Fettgemisches (50 g Fett mit 100 ccm 95%igem Alkohol extrahiert) vorzunehmen.

Auch manche reinen Olivenöle (z. B. von Algier, Bari) zeigen positive Sesamolreaktion, nicht dagegen die aus ihnen abgeschiedenen Fettsäuren, während Sesamölfettsäuren sich wie das Öl selbst verhalten. In solchen Zweifelsfällen, ebenso bei ranzigen Fetten⁷ und mit Tierkohle behandeltem Sesamöl, das nicht die oben beschriebene Reaktion zeigt⁸, zieht man besser die nachfolgende Soltsiensche Prüfung heran, desgleichen bei Gegenwart von Teerfarbstoffen, bei deren Ausschüttelung durch Salzsäure auch das Sesamol dem Öl entzogen werden kann⁹.

¹ Villavecchia u. Fabris: Ztschr. angew. Chem. **6**, 505 (1893); Baudouin: Ztschr. chem. Großgew. **1878**, 771, verwendete ursprünglich statt Furfurol eine Lösung von 0,1 g Rohrzucker in 10 ccm HCl (1,19); hierbei entsteht aus dem durch Inversion gebildeten Traubenzucker ω -Oxymethyl-furfurol.

² F. Richard: Journ. Pharm. Chim. [8] **4**, 394 (1926); empfiehlt die Verwendung von Säure mit 29–34% HCl.

³ Ausführungsbestimmungen zum Gesetz betreffs Verkehr mit Butter und Käse, 15. 6. 1897; gleiches gilt auch für Dänemark; seit 1916 ist statt dessen auch ein Zusatz von 0,2–0,3% Stärkemehl gestattet (s. auch S. 811).

⁴ Amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen vom 1. 4. 1898.

⁵ Ubbelohde: Handbuch, Bd. 2, S. 765. 1920.

⁶ Lucentini: Ind. Olii minerali Grassi **10**, 156 (1930).

⁷ Soltsien: Ztschr. öffentl. Chem. **5**, 15 (1899); Serger: Chem.-Ztg. **35**, 602 (1911), hält in diesem Falle allerdings auch die Soltsien-Reaktion für nicht ganz zuverlässig; Honig: Chem. Weekbl. **28**, 509 (1925); Heller: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **25**, 315 (1928); Hepner u. Salz: Przemysł Chemiczny **14**, 412 (1930).

⁸ Bömer: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **2**, 708 (1899).

⁹ Soltsien: Ztschr. öffentl. Chem. **3**, 494 (1897); Siegfeld: Milchztg. **1899**, 243; Fendler: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **12**, 10 (1905).

β) Soltsiensche Reaktion¹ (Wizöff). 1 Vol. Öl oder im Wasserbade geschmolzenes Fett wird in 2 Vol. Benzin (Kp. 70—80°) gelöst, mit 1 Vol. Bettendorfs Reagens (5 Teile festes Zinnchlorür + 3 Teile konz. Salzsäure, mit Salzsäuregas gesättigt) bis zur gleichmäßigen Mischung durchgeschüttelt und in ein Wasserbad von 40° getaucht. Nach dem Absetzen der Zinnchlorürlösung wird das Reagensglas in Wasser von etwa 80° nur bis zur Höhe der Zinnchlorürlösung eingesenkt, so daß ein Sieden des Benzins nach Möglichkeit vermieden wird. Bei Gegenwart von Sesamöl färbt sich die untere Schicht himbeer- bis weinrot.

Der Träger dieser Reaktion, das Sesamin (S. 639), wird dem Öle durch Schütteln mit Salzsäure nicht entzogen, da das ausgezogene Öl die Zinnchlorürreaktion mit unverminderter Stärke gibt². Die Teerfarbstoffe werden zu farblosen Spaltungsprodukten reduziert. Die Soltsien-Reaktion versagt aber bei Gegenwart größerer Mengen freier Fettsäuren³, daher auch oft bei ranzigen Sesamölen⁴.

f) Prüfung auf Cruciferenöle (insbesondere Rüböl).

Da die niedrige Verseifungszahl (etwa 175), welche durch den Gehalt an Erucasäure (Mol.-Gew. 338, Schmelzpunkt 33—34°) bedingt ist, kein allein maßgebendes Kriterium für die Gegenwart von Cruciferenölen (Rüböl, Senföl, Hederichöl) ist, namentlich bei Anwesenheit von Tranen mit niedriger Verseifungszahl, werden folgende Nachweise von Cruciferenölen herangezogen:

α) Abscheidung und Kennzeichnung von Erucasäure⁵, die auf Grund der leichteren Löslichkeit der Erucasäure im Vergleich zu den festen gesättigten Fettsäuren in Alkohol abgeschieden wird, durch Mol.-Gew.-Bestimmung:

(Wizöff.) 20—25 g der Fettsäuren werden im doppelten Volumen 96%igen Alkohols gelöst und in einem weiten Reagensglase durch eine Eis-Vielsalzmischung auf —20° abgekühlt. Der Niederschlag von gesättigten Fettsäuren wird bei —20° abgesaugt (Abb. 99, S. 172) und mit Alkohol von —20° ausgewaschen. Der Rückstand des eingedampften Filtrats wird mit dem 4fachen Volumen 75 vol.-%igen Alkohols aufgenommen und wiederum auf —20° abgekühlt. Die bei geringem Rübölgehalt bisweilen erst im Verlauf von etwa 1 h entstehende kristallinische Fällung ist nach dem Absaugen und Auswaschen mit auf —20° gekühltem 75%igem Alkohol rein weiß und besteht hauptsächlich aus Erucasäure. Man löst sie mit warmem Benzol oder Äther vom Filter, dampft die Lösung ein und bestimmt das Mol.-Gew. des Rückstandes, das bei Gegenwart von Cruciferenölen über 300 liegt; Nachweisbarkeitsgrenze 20%.

Bei hohem Gehalt des Ausgangsmaterials an gesättigten Fettsäuren wird die Filtration durch den starken Niederschlag sehr erschwert. Die alkoholische Lösung wird dann zunächst auf 0° abgekühlt und bei dieser Temperatur abgesaugt, um die Hauptmenge der festen Säuren zunächst zu entfernen. Die weitere Verarbeitung des Filtrats erfolgt hierauf, wie oben angegeben, bei —20°.

β) Nachweis von Rüböl in Olivenöl⁶ durch Bestimmung des Schmelzpunktes der Fettsäuren, deren Bleisalze am schwersten löslich sind, sog. „Fraktionsschmelzpunkt“.

¹ Soltsien: Ztschr. öffentl. Chem. **3**, 63 (1897); Beythien: Chem.-Ztg. **24**, 1019 (1900); Utz: ebenda **25**, 412 (1901), empfehlen diese Reaktion sehr.

² Soltsien: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **13**, 138 (1906); Fendler: l. c.

³ Soltsien: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **8**, 202 (1901); **13**, 29 (1906).

⁴ Lewkowitsch: Chem. Techn. usw., 6. Aufl., Bd. 2, S. 229. 1922.

⁵ Holde u. Marcusson: Ztschr. angew. Chem. **23**, 1260 (1910).

⁶ Kreis u. Roth: Chem.-Ztg. **37**, 877 (1913); Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **26**, 38 (1913).

Die Fettsäuren von 20 g Öl werden in 100 ccm 95%igem Alkohol gelöst, mit 50 ccm einer 3%igen alkoholischen Bleiacetatlösung gefällt und die nach Stehen über Nacht abgesaugten Bleiseifen mindestens 3mal mit Alkohol gewaschen. Der Schmelzpunkt der mit 5%iger Salzsäure unter Kochen abgeschiedenen Fettsäuren beträgt bei Olivenöl 50—54°, bei Rüböl 29—30°, so daß Rübölzusatz den Fraktions-schmelzpunkt des Olivenöls herabsetzt; bereits 10% Rüböl drücken ihn unter 50° herunter.

γ) Rohe Rüböle, Senföle (auch rohes Leinöl und Hanföl) geben beim Schütteln mit Schwefelsäure ($d = 1,53$ — $1,62$) intensiv grasgrüne bis bläulichgrüne Färbungen der Mischungen sowie der sich absetzenden Säure. Raffinierte Rüböle und Leinöle oder ältere Proben roher Öle färben sich mit den Säuren nur schwach gelb bis bräunlich.

δ) Ganz charakteristisch für Cruciferenöle ist das leichte Erstarrungsvermögen ihrer mit alkoholischer 0,5-n KOH bereiteten Seifenlösungen bei Zimmertemperatur (18—20°) zu strahligen Aggregaten (s. S. 733).

g) Prüfung auf Chinesisches Holzöl.

Holzöl zeigt charakteristischen Geruch, auffallend hohe Brechung (etwa 1,52, vgl. S. 800) und niedrige Abbesche Dispersionszahl (s. S. 751); unter Einwirkung des Sonnenlichtes verwandelt es sich — besonders bei Gegenwart von Katalysatoren, z. B. Spuren Jod — schnell in eine kristalline weiße Masse, indem das α -Elaeostearin in das bei 61—62° schmelzende β -Elaeostearin übergeht. Für den Nachweis des Holzöls benutzt man besonders seine Eigenschaft, beim Erhitzen auf 200—250° oder beim Versetzen mit gewissen chemischen Reagentien wie J, FeCl_3 , AlCl_3 , SnCl_4 zu einer in den üblichen Fettlösungsmitteln unlöslichen Gallerte zu erstarren. Durch Bestimmung der nicht gelatinierten Ölmenge kann man — allerdings nur in ziemlich grober Annäherung — die Menge fremder Öle in Holzöl ermitteln.

α) Holzölbestimmung nach Marcuss¹. 5 g Öl werden unter Umrühren mit 5 ccm einer kaltgesättigten Lösung von J in CHCl_3 übergossen. Bei Gegenwart von mehr als 15% Holzöl tritt in wenigen Minuten — evtl. auch erst nach lstd. Erwärmen der Probe auf dem Wasserbade und Abkühlen auf Zimmertemperatur — Gelatinierung ein; alle anderen fetten Öle, auch Leinöl-Standöl gelatinieren nicht. Nach Scheiber (l. c.) werden von reinen Holzölen etwa 12%, von Holzöl-Standölen bis 18% durch J nicht polymerisiert.

β) Nach J. Scheiber und F. Klinger² eignet sich das zuerst von H. Staudinger und H. A. Bruson als Polymerisationsmittel für Holzöl benutzte Zinnchlorid zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Holzöl in anderen Ölen.

Etwa 5 g der Probe werden mit der doppelten Menge reinem Sand und einigen Kubikzentimetern einer 5—10%igen Lösung von SnCl_4 in CS_2 verrührt. Das im Exsiccator aufbewahrte Gemisch wird nach hinreichendem Festwerden zerrieben und im Soxhlet mit Äther extrahiert. Das Gewicht des unlöslichen Rückstandes ergibt die vorhanden gewesene Menge Holzöl.

γ) Nach H. Wolff, G. Zeidler und I. Rabinowicz³ sind sowohl die Marcuss'sche wie die Scheiber'sche Methode bei Standölen nicht zuverlässig. Bei ersterem Verfahren wird z. B. die Koagulation durch

¹ Marcuss: Ztschr. angew. Chem. **39**, 476 (1926); P. McIlhiney: Journ. Ind. engin. Chem. **4**, 496 (1912), benutzte als Lösungsmittel für Öl und Jod Eisessig; dieses Verfahren ist aber bei Anwesenheit von Leinöl-Standöl unbrauchbar; vgl. J. Scheiber: Lacke und ihre Rohstoffe, S. 527. Leipzig 1926.

² Ztschr. angew. Chem. **41**, 631 (1928); Scheiber: Farbe u. Lack **33**, 286 (1928).

³ H. Wolff, G. Zeidler u. I. Rabinowicz: Farben-Ztg. **35**, 896 (1930).

Terpentinöl, Kienöl, Bleisikkative, gelegentlich auch durch einfaches Testbenzin verhindert; tritt überhaupt Koagulation ein, so sind die Werte der Größenordnung nach richtig. Nach dem Scheiberschen Verfahren fanden Wolff, Zeidler und Rabinowicz bei Standölen stark schwankende, meistens bedeutend zu hohe Werte für den Holzölgehalt; selbst bei reinem Leinöl-Standöl wurden einmal 65 % eines gelatinierten unlöslichen Rückstandes erhalten.

Die Autoren empfehlen daher, zur Ermittlung des Holzölgehaltes in gemischten Leinöl-Holzöl-Standölen n_D^{40} der abgeschiedenen Fettsäuren zu bestimmen und hieraus den Holzölgehalt H näherungsweise nach der Formel

$$H = 1000 (n_D^{40} - 1,4714) / 0,162 \%$$

zu berechnen.

δ) Nach Tesuro Mazume¹ gibt Holzöl in Chloroformlösung mit Maleinsäureanhydrid eine gelbe, mit Chloranil eine zunächst purpurne, später braune Färbung.

h) Hexabromidprobe auf linolensäurehaltige trocknende Öle, insbesondere Leinöl. Infolge ihres Gehaltes an Linolensäure geben Leinöl, Nußöl, Hanföl Hexabromide, die in Eisessig schwer löslich sind und quantitativ nach S. 778 (Hexabromidzahl) abgeschieden werden. Mohnöl und Holzöl geben keine Niederschläge. Zur qualitativen Prüfung und namentlich zur Unterscheidung von Tranen (s. u.) genügt folgende Ausführung².

(Wizöff.) 10 ccm des Öles oder besser der aus dem Öl abgeschiedenen Fettsäuren werden mit 200 ccm Halphens Reagens (28 Vol. Eisessig, 4 Vol. Nitrobenzol und 1 Vol. Brom) in einem Schüttelzylinder gut durchgeschüttelt. Der entstehende gelbe Niederschlag wird nach mehrstündigem Stehen auf einer kleinen Nutsche unter Verwendung einer Filterplatte aus dichtem Filtrierpapier abgesaugt und mit Äther bis zur Reinweißfärbung gewaschen. Entsteht nach lstd. Einwirkung der Bromlösung kein Niederschlag, so ist die Probe praktisch frei von linolensäurehaltigen Ölen und Tran. Die Hexabromide der Leinölfettsäuren lösen sich in der Wärme in Benzol und schmelzen bei 175° ohne Zersetzung. Über die Weiterbehandlung zur Prüfung auf Trane s. i y.

i) Prüfung auf Trane.

α) Farbenreaktionen. Trane geben sich zwar meistens durch ihren unangenehmen Geruch und durch starke rotbraune Färbungen zu erkennen, die sie mit sirupöser Phosphorsäure und mit starken (alkoholischen) Laugen geben, indessen sind diese Proben bei polymerisierten oder gehärteten Tranen und insbesondere in Mischungen mit wenig Tran sowie bei Gegenwart oxydierter pflanzlicher trocknender Öle oder ranziger Fette nicht immer stichhaltig.

Die Reaktion von Tortelli und Jaffe³ beruht auf der Bildung eines chloroformlöslichen grünen Farbstoffs bei Einwirkung von Brom auf ein Chromogen des Trans. Nach Häußler und Brauchli⁴ ist die Reaktion für Ergosterin spezifisch; Cholesterin und Phytosterin geben sie nicht.

In einem kleinen Schüttelzylinder wird 1 ccm sorgfältig entwässerte und 1 h bei 100—120° mit Fullererde (oder Knochenkohle) behandelte Substanz in 6 ccm Chloroform und 1 ccm Eisessig gelöst und mit 40 Tropfen 10% iger frischer Brom-Chloroformlösung schnell durchgemischt. (Von gehärteten Fetten werden 5 ccm

¹ Tesuro Mazume: Scient. Papers Inst. physical chem. Res. **13**, 246 (1930).

² Modifikation der Methode Halphen-Lewkowitsch von J. Marcusson u. H. v. Huber: Seifensieder-Ztg. **38**, 249 (1911).

³ Tortelli u. Jaffe: Chem.-Ztg. **39**, 14 (1915).

⁴ E. P. Häussler u. E. Brauchli: Helv. chim. Acta **12**, 187 (1929).

in geschmolzenem Zustande in 10 ccm Chloroform und 1,5 ccm Eisessig gelöst und mit 2,5 ccm Bromlösung versetzt.) Bei pflanzlichen Ölen und Fetten erhält man gelbe bis rötlichgelbe Färbungen, Trane geben zunächst mitunter einen rosigen Schein, dann innerhalb 1 min eine anhaltende Grünfärbung.

Die Reaktion fällt selbst bei alten oxydierten oder gehärteten Tranen (mit Ausnahme von sehr alten, verdorbenen Proben Menhaden- und Sardinen-tran) positiv aus, wenn sie nicht völlig hydriert sind (s. S. 827). Ihre Zuverlässigkeit ist allerdings noch umstritten. Die Probe gilt als sehr brauchbar, wenn auch überempfindlich¹, da sie auch bei tranfreien Rinderfetten, wahrscheinlich infolge Fischmehlfütterung, auftrat. Von anderer Seite wird der Probe nur ein sehr bedingter Wert beigelegt².

β) Nach W. H. Dickhart³ sollen 3 ccm Öl mit 10 mg gepulvertem Uran-nitrat, 20 min im Wasserbad erwärmt, Färbungen von bernsteingelb bis blutrot geben; die verschiedenen Transorten sollen durch diese Reaktion zu unterscheiden sein.

γ) Dekabromidprobe. Die durch einen Gehalt an Clupanodonsäure charakterisierten Trane geben beim Bromieren mit Halphens Reagens (s. o.) Dekabromide, die sich von den aus linolensäurehaltigen Ölen gebildeten Hexabromiden durch ihre Schwerlöslichkeit in heißem Benzol unterscheiden⁴.

Die Dekabromide werden für die nachfolgende Prüfung durch Bromierung der Fettsäuren nach h) abgeschieden. Der Bromidniederschlag wird nach Trocknen und Pulvern mit Benzol (100 ccm Benzol auf 2 g Niederschlag) $\frac{1}{2}$ h lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Ungelöstes wird im Heißwassertrichter abfiltriert. Liegt der Schmelzpunkt des unlöslichen Rückstandes oberhalb 190°, so ist Clupanodonsäure nachgewiesen. Durch nochmaliges Auskochen des Rückstandes mit Benzol kann der Schmelzpunkt weiter erhöht werden. Die reinen Dekabromide schmelzen erst über 200° unter Zersetzung (Schwarzfärbung), die Hexabromide aus trocknenden pflanzlichen Ölen hingegen bei 175°* ohne Zersetzung. 10% Tran waren nach vorstehendem Verfahren in pflanzlichen Ölen (Leinöl) noch nachweisbar.

Die für den Ausfall vorstehender Probe wichtige Clupanodonsäure findet sich nicht nur in Tranen⁵, sondern auch in kleinen Mengen in Knochenölen und Lardölen, die 0,25–1% Dekabromide gegenüber 10–34% bei Tranen geben. Bei einem Befunde von mehr als 1% Dekabromid kann man daher auf Gegenwart von Tran schließen. Bei erhitzten Produkten gehen sowohl die Hexabromid- wie Dekabromidausbeuten erheblich zurück (bei desodorierten Tranen z. B. bis zu 0), s. auch S. 777, so daß die Proben nicht anwendbar werden⁶. In Zweifelsfällen kann man die innere Jodzahl (s. S. 713), die beim Fett von Landtieren unter 100, bei Seetierölen über 100 liegt, oder die Reaktion von Tortelli-Jaffe (s. o.) heranziehen.

δ) Jodchloridprobe⁷. Clupanodonsäure gibt mit Chlorjod (Lösung von Wijs, S. 771) in Äther unlösliche Additionsprodukte. Mit Hilfe dieser Jodchloride lassen sich Trane noch in Mengen von 1–5% leicht nachweisen. Analoge Niederschläge gibt Bromjod (Lösung von Hanuß)⁸.

¹ A. Grün u. J. Janko: Seifenfabrikant **35**, 253 (1915); Marcussen u. v. Huber: Chem.-Ztg. **40**, 249 (1916); Grün: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **43**, 729 (1923).

² Davidsohn: Seifensieder-Ztg. **42**, Nr. 32 (1915); M. Auerbach: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **44**, 37 (1924).

³ W. H. Dickhart: Oil Fat Ind. **4**, 324 (1927).

⁴ Marcussen u. v. Huber: Seifensieder-Ztg. **38**, 249 (1911).

* A. Heiduschka u. K. Lüft: Arch. Pharmaz. **257**, 33 (1919), fanden jedoch für das Hexabromid der γ-Linolensäure aus Nachtkerzensamenöl (Oenotheraöl) Schmelzpunkt 195–196° (unter Zersetzung).

⁵ Marcussen u. Böttger: Chem. Revue üb. d. Fett-u. Harzind. **21**, 180 (1914).

⁶ Stiepel: Seifensieder-Ztg. **39**, 953 (1912).

⁷ M. Tsujimoto: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **33**, 268 (1926).

⁸ S. Ueno u. M. Iwai: Fettechem. Umschau **40**, 25 (1933).

k) Prüfung auf Chaulmoografette (Kennzahlen s. Tabelle 172, S. 790).

Von Wichtigkeit ist die Erkennung giftiger Beimengungen in Speisefetten. Die in Betracht kommenden Fette der Chaulmoogragruppe (Chaulmoografett, Marattifett) sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und infolge ihres Gehaltes an Chaulmoogra- bzw. Hydnocarpussäure (s. S. 632) stark optisch aktiv (s. S. 750).

l) Prüfung auf Sonnenblumenöl¹.

Mit Furfuröl und Salzsäure (dem Sesamöl-Reagens von Villavecchia und Fabris) soll Sonnenblumenöl Gelbfärbung geben. Bei Zugabe von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 zu 5 ccm Sonnenblumenöl soll eine orangegelbe Färbung entstehen.

m) Nachweis von Sulfuröl im Olivenöl.

α) Benzoatprobe². Die Reaktion gibt positive Ergebnisse bei Sulfurölen, die mit Schwefelkohlenstoff extrahiert und nicht raffiniert sind (Wizöff). 20 mg Silberbenzoat (hergestellt durch Vermischen heißer Silbernitrat- und Natriumbenzoatlösungen, Abfiltrieren, Waschen mit kaltem Wasser und Trocknen) werden mit 5 g Olivenöl auf 150° erhitzt. Braunfärbung nach höchstens 30 min deutet auf Gehalt an Sulfurölen hin; je nach der Intensität der Färbung kann auf die Menge des extrahierten Öls geschlossen werden.

β) Reaktion nach Morawski³: Olivenöle, die Sulfuröl enthalten, geben mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure eine rote Färbung, welche durch Zusatz von Wasser in grün übergeht, um dann mit der Zeit zu verschwinden. Bei ranzigen Ölen ist die Reaktion nicht zuverlässig.

γ) Nachweis nach Bellier-Carocci-Buzi, welcher als der sicherste gilt, s. S. 734.

n) Nachweis von Talg in Schweinefett⁴.

Er beruht auf der Schmelzpunktdifferenz zwischen den schwerstlöslichen Glyceriden, α-(?)-Palmitodistearin (Schmelzpunkt 68,5°) in Schweinefett, β-(?)-Palmitodistearin (Schmelzpunkt 63,3°) im Talg, und der daraus dargestellten Fettsäuren (in beiden Fällen Schmelzpunkt 63,2°), die beim Schweinefett 5,3°, bei Talg 0,1° beträgt.

50 g (nötigenfalls entsäuertes⁵) Fett werden in 50 ccm Äther (bei oleinreichen weichen Fetten in Äther-Alkohol, 3—4:1) gelöst und bei 15° unter häufigem Umrühren auskristallisiert. Dies wird einige Male wiederholt, bis der Glyceridschmelzpunkt > 61° ist. Dann verseift man die schwerstlöslichen Glyceride und bestimmt den im vorliegenden Fall tieferliegenden Schmelzpunkt der abgeschiedenen Fettsäuren. Der Schmelzpunkt der Glyceride muß wegen des sog. „doppelten Schmelzpunktes“ der Glyceride (s. S. 642) an der auskristallisierten, nicht geschmolzenen Substanz bestimmt werden.

Ein Schweinefett ist als mit Talg vermischt zu bezeichnen, wenn die Differenz (d) zwischen den Schmelzpunkten des schwerstlöslichen Glycerids (S_g) und der daraus erhaltenen Fettsäuren (S_f) unterhalb folgender Grenzwerte liegt:

$S_g = 61^0$	61,5°	62°	62,5°	63°	63,5°	64°	64,5°	65°
$d = 5,0$	4,75	4,5	4,25	4,0	3,75	3,5	3,25	3,0,

oder wenn $S_g + 2d < 71^0$.

Gehärtete Fette verhalten sich in dieser Beziehung wie Talg; pflanzliche Fette, wie Cocosfett, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, stören den Nachweis selbst von 5% Talg

¹ P. Guigues: Bull. Sciences pharmacol. **37**, 231 (1930).

² Lauro: Oil Fat Ind. **4**, 324 (1927); ebenda **5**, 206 (1928).

³ S. Fachini: Giorn. Chim. ind. appl. **1926**, 178.

⁴ A. Bömer u. Mitarbeiter: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **26**, 559 (1913); **27**, 153 (1914).

⁵ F. J. F. Muschter u. R. Smit: Chem. Weekbl. **23**, 284 (1926).

im Schweinefett nicht; der Einfluß fester Pflanzenfette, wie Mowrah- und Sheafett, auf den Talgnachweis ist noch nicht geprüft.

Die Anwendung dieses sehr brauchbaren Verfahrens¹ läßt sich auf andere Fettgemische übertragen. Bei Cocosfett beträgt $S_g + 2d = 53,3^0$, bei Palmkernfett $= 48,6-53,4^0$; Cocosfett + 5% Schweinefett ergibt $S_g + 2d = 76,3-77,3^0$, mit 10% Schweinefett $= 74,6-78,9^0$, bei Zusatz von 10% Rindstalg $66,0^0$.

Bei reinem Butterfett ist $S_g \leq 62,4^0$, $d = -0,2$ bis $+0,8^0$; Gemische von Butter mit Schweinefett ergeben höhere Glyceridschmelzpunkte und höhere Schmelzpunktdifferenzen.

13. Physikalische und physikalisch-chemische Eigenschaften und Prüfungen der Fette und Fettsäuren.

(Unter Mitwirkung von E. L. Lederer.)

a) Löslichkeit.

Sämtliche Öle bzw. geschmolzenen Fette sind mit Äthyläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin² und — mit Ausnahme von Ricinusöl — auch mit Petroläther und anderen Mineralölen in jedem Verhältnis mischbar. Feste Fette sind in den genannten Lösungsmitteln um so schwerer löslich, je höher ihr Schmelzpunkt liegt. In absolutem oder 96%igem Alkohol lösen sich die meisten Fette wenig; die Löslichkeit steigt mit der Temperatur und mit zunehmendem Gehalt an freien Fettsäuren³. Daher ist das oft schon im Anlieferungszustand fast ganz in Fettsäuren gespaltene Palmfett (auch Olivenkernöl) meistens in Alkohol leicht löslich. In jedem Verhältnis sind oxyssäurehaltige Fette wie Ricinusöl und Traubenkernöl, ferner auch Mono- und Diglyceride mit Alkohol mischbar; erheblich lösen sich in Alkohol auch solche Öle und Fette, die Glyceride niedrigmolekularer Säuren enthalten, wie Delphintran, Meerschweintran, Cocosfett, Butter und ähnliche Fette. Zur Kennzeichnung der vorstehenden Fälle ist daher, wenn auch bedingt, die verschiedenartige Löslichkeit in Alkohol geeignet; insbesondere wurde hierfür auch die Bestimmung der Entmischungstemperatur von Lösungen der Fette im doppelten Volumen Alkohol verschiedener Stärke vorgeschlagen⁴ (sog. Crismerzahl, s. u.).

Fette, die Glyceride von Oxyfettsäuren enthalten, namentlich Ricinusöl, sind in Petroläther unlöslich; wenig löslich in Petroläther, auch bei höherer Temperatur, sind sehr hochschmelzende Fette sowie Mono- und Diglyceride.

¹ H. Sprinkmeyer u. A. Diedrichs: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **27**, 571 (1914); K. Fischer u. J. Wewerinke: ebenda **27**, 361 (1914); Drescher: ebenda **29**, Heft 17 (1915); Arnold: ebenda **31**, 377 (1916).

² Jablokov [s. Karl Braun: Die Fette und Öle, S. 83, Sammlung Götschen, 2. Aufl., 1920. Berlin und Leipzig: Vereinigung wissenschaftlicher Verleger (die Originalliteratur war nicht festzustellen)] will bis 2% Mineralöl in fetten Ölen an der Unlöslichkeit des ersteren in Anilin (4fache Menge) nachweisen, doch ist dieser Nachweis nicht genügend sicher, da auch wesentlich größere Mengen Mineralöl bei Gegenwart fetter Öle in Anilin löslich sind. [Holde, 5. Aufl., S. 535; Holde u. Weill: Brennstoff-Chem. **4**, 177 (1923)].

³ J. Davidsohn u. W. Wrage: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **22**, 11 (1915); S. Fachini u. S. Somazzi: Verhalten von Alkohol gegenüber saurem Olivenöl, Vortrag auf dem Nationalen Kongreß f. angew. Chem. Kongreßberichte Mailand 1924; s. auch L'Industria degli Olii e dei Grassi **4**, 31 (1924).

⁴ Crismer: Bull. Assoc. Belg. Chim. **9**, 145 (1895); **10**, 312 (1896); Crismer u. Motteu: Journ. Soc. chem. Ind. **15**, 300 (1896); Herlant: ebenda 562; Cesaro: Bull. Acad. Roy. Belg. Classe Sciences **1907**, 1004; van Kreghens: Olien en Vetten **4**, 185 (1919); C. **1921**, IV, 665.

Bemerkenswerterweise ist auch das niederste Triglycerid, das Triacetin, in Petroläther unlöslich, dagegen in Alkohol und sogar in Wasser löslich.

In Eisessig bzw. wasserhaltiger Essigsäure zeigen die Fette und Fettsäuren ähnliche Löslichkeitsunterschiede wie in Alkohol (s. u.).

Die besten, aber auch teuersten Lösungsmittel für Fette sind Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen, welche deshalb in chemischen Wäschereien zur Entfernung älterer Fettflecke, Ölfarbenflecke usw. sowie technisch zur Fettextraktion benutzt werden.

α) Crismerzahl. Einige Tropfen einer Lösung des Fettes im doppelten Volumen Alkohol (90—100%ig¹) werden im zugeschmolzenen, 9 cm langen, 6—8 mm weiten Röhrchen bis zur klaren Lösung erhitzt (Schwefelsäurebad), dann läßt man unter Umrühren des Bades erkalten und liest an einem Thermometer die Temperatur ab, bei welcher die Fettlösung sich entmischt. Crismerzahlen (kritische Lösungstemperaturen²) verschiedener Fette, Wachse usw. s. Tabelle 156 und 157. Glyceride der Oxsäuren und niedrigmolekularer Säuren erniedrigen die Crismerzahl. Für Mischungen von Fetten gilt die Formel:

$$T_m = \frac{nT_a + (100-n) T_b}{100}$$

T_m = kritische Temperatur der Mischung

T_a = kritische Temperatur des Bestandteiles a

T_b = kritische Temperatur des Bestandteiles b

n = Volumprocente von a in der Mischung

$100 - n$ = Volumprocente von b in der Mischung.

Tabelle 156. Kritische Lösungstemperaturen (°C) von Triglyceriden in Alkohol vom spez. Gew. 0,792 bei 20°.

Butyrin	unter —10	Palmitin	56
Laurin	30	Stearin	66
Myristin	40,5	Olein	70

Tabelle 157. Kritische Lösungstemperaturen (°C) von Fetten, Wachsen u. dgl. in Alkohol vom spez. Gew. 0,8195 bei 15,5°.

Ricinusöl	0	Sesamöl	120—121
Cocosfett	71/74	Olivenöl, Erdnußöl . . .	123
Rinderklauenöl	95	Schweinefett	124
Hammeklaulenöl	102	Kakaobutter	126
Hanföl	97	Rüböl	132,5
Nußöl	100,5	Walrat	117
Schmalzöl	104	Bienenwachs, gebleicht .	125—126
Butterfett	99—101	Bienenwachs, ungebleicht	129—131,5
Japantalg	100	Carnaubawachs	154,5
Hammeltalg	116	Paraffin (Schmp. 42/44°)	144
Baumwollsamensöl	115,5—116	Paraffin (Schmp. 60/61°)	159,2
Mandelöl	119,5	Ozokerit	167—180

In 40 Tropfen verdünnterem Alkohol von 85 Vol.-% ($d_{15} = 0,8481$) gaben 10 Tropfen Ricinusöl eine kritische Lösungstemperatur von 66—67°.

¹ Die jeweils angewandte Alkoholkonzentration ist natürlich genau anzugeben, da das Lösungsvermögen des Alkohols für Fette und Fettsäuren mit steigendem Wassergehalt rasch abnimmt.

² Die übliche Bezeichnung „kritische Lösungstemperatur“ für die Crismerzahlen usw. ist nicht ganz korrekt, da die Entmischungstemperatur hier — ähnlich wie beim Anilinpunkt, S. 211 — nur für ein einziges, vorher festgelegtes Mischungsverhältnis von Öl zu Lösungsmittel (1:2 Vol.) ermittelt wird.

alle anderen Öle bedeutend höhere Werte, so daß 2% fremder Zusätze nachzuweisen sind¹.

β) Kritische Lösungstemperatur in Essigsäure. Lösungen von 1 Gewichtsteil Fettsäuren in 2 Gewichtsteilen Essigsäure (81,18%) werden im offenen Röhrchen abgekühlt, bis Trübung auftritt². In Fettsäuregemischen ist die kritische Lösungstemperatur dem Mischungsverhältnis proportional.

Tabelle 158. Kritische Lösungstemperaturen (°C) von Fettsäuren in Essigsäure von 81,18%.

Rübölsäuren	107	Nigerölsäuren	85
Technische Ölsäure	98 (?)	Cottonölsäuren	82,5
Technische Stearinsäure	94 (?)	Leinölsäuren	72
Olivenölsäuren	93	Palmkernfettsäuren	49
Erdnußölsäuren	90	Cocosfettsäuren	33
Sesamölsäuren	89	Ricinusölsäuren	13,5
Mafuratalgsäuren	88		

Auch Eisessig³ oder ein Gemisch aus 9 Teilen Essigsäure und 1 Teil Butter- oder Propionsäure mit 1—2% Wasser⁴ sind zur Feststellung der kritischen Lösungstemperaturen vorgeschlagen worden.

b) Spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoeffizient.

Bestimmung s. S. 3f. Die spez. Gew. der fetten Öle liegen bei 20° zwischen 0,907 (Rüböl) und 0,970 (Ricinusöl) (s. S. 792); sie steigen einerseits

Tabelle 159. Korrekturen für die spez. Gew. flüssiger bzw. geschmolzener Fette und Wachse für 1° Temperaturänderung⁵.

Material	Korrektion × 10 ⁶	Material	Korrektion × 10 ⁶
Baumwollsaatöl	677	Olivenöl . . .	729
Bienenwachs .	838	Palmkernfett .	701
Butter	664	Palmfett . . .	727
Cocosfett . . .	686	Ricinusöl . . .	690
Erdnußöl . . .	675	Robbentran .	654
Japanwachs . .	734	Rüböl	675
Kakaobutter .	772	Schweifefett .	703
Klauenöl . . .	671	Sesamöl . . .	687
Lebertran . . .	685	Sonnenblumenöl	746
Leinöl	690	Spermacetiöl .	815
Menhadenöl .	698	Talg	727
Mohnöl	744	Walfischtran .	745

mit zunehmender Jodzahl, andererseits mit abnehmendem Mol.-der Fettsäuren

(vgl. Tab. 144, S. 620). Besonders hoch sind die spez. Gew. oxy-säurehaltiger Fette (Ricinusöl, Traubenkernöl, geblasene Öle). Feste Fette haben d_{20} 0,912—1,006 (Japanwachs).

Da die Dichten der verschiedenen Öle zum Teil nur sehr geringe Unterschiede zeigen, so ist die

Dichtebestimmung in der Regel nur in Verbindung mit anderen Kennzahlen zur Reinheitsprüfung verwertbar.

Das auf gleiche Temperatur und flüssigen Zustand bezogene Molekularvolumen M/d der normalen gesättigten Fettsäuren mit gerader C-Atomzahl (M = Mol.-Gew.) steigt innerhalb der homologen Reihe von Caprinsäure ab für

¹ Chercheffsky: Ann. Chim. analyt. appl. **23**, 75 (1918); durch Ztschr. angew. Chem. **31**, R. 400 (1918).

² Valenta: Dinglers polytechn. Journ. **252**, 297 (1884); van Kregtens: l. c.

³ Grimme: Seifensieder-Ztg. **46**, 358, 379 (1919).

⁴ Parkes: Analyst **43**, 82 (1918); C. **1919**, IV, 91.

⁵ Ubbelohde: Handbuch, 1. Aufl., Bd. 1, S. 309.

je 2 CH_2 -Gruppen um annähernd konstante Beträge, z. B. bei 70° etwa $34,2 \text{ ccm}^1$, bei 100° etwa $34,8 \text{ ccm}^2$.

Der Ausdehnungskoeffizient der fetten Öle und Wachse (Bestimmung s. S. 7) schwankt von $0,000654$ — $0,000770$ (auf flüssigen Zustand bezogen). Die Änderung des spez. Gew. mit der Temperatur ($d \times \alpha$) beträgt im Durchschnitt $0,0007$ für 1° Temperaturdifferenz (vgl. Tabelle 159).

Die Schmelzausdehnung fester Fette und Fettsäuren, für deren Bestimmung W. Normann³ ein U-förmiges kalibriertes Dilatometer vorschlägt, stellt vielleicht eine charakteristische Konstante mancher Fette dar.

c) Schmelzpunkt.

Der Schmelzpunkt fester Fettsäuren kann außer nach den unter α) und β) beschriebenen Verfahren auch nach der in der organischen Chemie üblichen Methode im einseitig geschlossenen Röhrchen bestimmt werden. Niedrigschmelzende Säuren, deren Einfüllung in die Röhrchen in festem Zustand Schwierigkeiten macht, werden zweckmäßig geschmolzen eingefüllt und z. B. durch Zentrifugieren auf den Boden des Röhrchens gebracht. Vor der Bestimmung kühlt man dann die gefüllten Röhrchen etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ h mindestens 10° unter den Erstarrungspunkt der Säuren ab.

Bei Fetten selbst ist dieses Verfahren nicht ohne weiteres anwendbar, da geschmolzene und wieder erstarrte Glyceride zunächst keinen konstanten, sondern einen bei längerer Lagerung allmählich bis auf einen Höchstwert steigenden Schmelzpunkt zeigen (vgl. S. 642, „doppelter Schmelzpunkt“ der Glyceride). Als „wahrer“ Schmelzpunkt gilt nach den Wizöff-Methoden das Maximum, das in der Regel erst nach 24std. (bei Kakaobutter 48std.) Lagerung der erstarrten Proben bei 0° (oder höchstens $+10^\circ$) erreicht wird⁴. Bei eiligen Untersuchungen kann die Schmelzpunktsbestimmung nötigenfalls nach nur 1std. Abkühlen des mit geschmolzenem Fett beschickten Röhrchens in Eis ausgeführt werden, die hierbei erhaltenen Resultate sind aber unsicher (evtl. zu niedrig) und daher durch die Angabe der kurzen Abkühlungsdauer besonders zu kennzeichnen. Schmelzpunktsbestimmungen zum Zweck der Reinheitsprüfung (Nachweis von Verfälschungen) dürfen nur nach mindestens 24std. Erstarrungszeit vorgenommen werden. Da manche Fette (z. B. Kakaobutter und sonstige Schokoladenfette) ihren normalen Erstarrungszustand nicht sicher erreichen, wenn sie im Schmelzpunktsröhrchen selbst abgekühlt werden, sondern nur, wenn man sie während des Erstarrens rührt, so schmilzt man von solchen Fetten eine Probe im Schälchen auf, läßt sie unter Umrühren erkalten und füllt das erstarrte Fett nach 24- (bzw. 48-) std. Aufbewahrung bei 0° — jedenfalls unter $+10^\circ$ — durch Abstechen (s. u.) in das Schmelzpunktsröhrchen ein.

Die zu prüfenden Fette müssen wasserfrei und in geschmolzenem Zustande völlig klar sein (nötigenfalls aufschmelzen, mit Na_2SO_4 entwässern und filtrieren!). Bei Identitätsprüfungen ist auch auf Abwesenheit freier Fettsäuren zu achten (Wizöff-Methoden).

Ausführung der Schmelzpunktsbestimmung. Die „Einheitsmethoden“ unterscheiden zwei Arten, den „Steigschmelzpunkt“ für einfache technische Zwecke und den „Fließ-“ und „Klarschmelzpunkt“ für genauere Untersuchungen, insbesondere Identifizierung eines Fettes bzw. Nachweis von Verfälschungen.

¹ Holde u. Gentner: Ber. 58, 1418 (1925).

² Aus den von Bleyberg u. Ulrich: ebenda 64, 2504 (1931), angegebenen Werten für d_{100} berechnet.

³ W. Normann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38, 17 (1931).

⁴ Bei der Festsetzung dieser Temperatur in den Deutschen Einheitsmethoden ist offenbar an niedrigschmelzende Fette wie Cocosfett, Schmalz und vor allem Kakaobutter gedacht, weil gerade bei letzterer der Schmelzpunktsbestimmung eine große praktische Bedeutung als Reinheitsprüfung zukommt (s. S. 819). Bei hochschmelzenden Fetten (z. B. Hammeltalg) dürfte 24std. Lagerung bei Zimmertemperatur (15 — 20°) ausreichen.

α) Steigschmelzpunkt (zugleich Verfahren des D.A.B. 6). Ein beiderseits offenes, 5—8 cm langes, dünnwandiges Glasröhrchen von 1,0—1,2 mm gleichmäßiger lichter Weite¹ wird an einem Ende mit einem etwa 1 cm langen Fettsäulchen beschickt und (mit der Fettschicht nach unten) an einem in 0,2^o geteilten Thermometer so befestigt, daß das Fett sich in Höhe der Quecksilberkugel befindet. Das Thermometer wird in ein wenigstens 6 cm hoch mit Wasser von Zimmertemperatur (bei sehr niedrig schmelzenden Fetten entsprechend kälterem Wasser) gefülltes Becherglas oder weites Reagensglas so tief eingetaucht, daß das untere Ende des Schmelzpunktsröhrchens genau 4 cm unter der Wasseroberfläche liegt. Man erhitzt nun langsam, so daß die Temperatur bei Annäherung an den Schmelzpunkt um 1^o/min steigt, und notiert als Steigschmelzpunkt diejenige Temperatur, bei der das Fettsäulchen vom Wasser in die Höhe geschoben wird.

β) Fließ- und Klarschmelzpunkt². Die zu benutzenden U-förmigen Glasröhrchen sollen 1,4—1,5 mm lichte Weite³ und 0,15—0,2 mm Wandstärke besitzen, der längere Schenkel soll etwa 80 mm, der kürzere etwa 60 mm lang sein, der Abstand der Schenkel etwa 5 mm betragen. Der längere Schenkel wird mit dem flüssigen oder erstarrten Fett so beschickt, daß ein ungefähr 1 cm langes Fettsäulchen sich etwa 1 cm oberhalb der Biegung des Röhrchens befindet. Zur Einfüllung fester Fette sticht man das Röhrchen an verschiedenen Stellen des Fettes bis zur Erzielung eines etwa 1 cm langen Fettsäulchens ein und schiebt dieses mittels eines Drahtstiftes an die richtige Stelle.

Das gefüllte Röhrchen wird am Thermometer (0,2^o oder möglichst 0,1^o Teilung) so befestigt, daß der U-Bogen mit dem Boden des Quecksilbergefaßes abschneidet, und nunmehr in einem doppelten Wasserbade (2 ineinandergehängte Bechergläser von 100 und 400 ccm) langsam und sehr gleichmäßig (Temperaturanstieg 1^o/min) erwärmt. Ein mit bloßem Auge sichtbares Absinken des Fettsäulchens kennzeichnet den „Fließschmelzpunkt“, völliges Klarwerden des Fettes (am besten bei sehr heller Beleuchtung gegen einen dunklen Hintergrund zu beobachten) den „Klarschmelzpunkt“.

d) Erstarrungspunkt (s. Tabelle 172f., S. 786f.).

Der Erstarrungspunkt fetter Öle wird im 4—4,5 cm weiten Reagensglas (S. 50) bestimmt (Wizöff); bei der Prüfung muß zur Vermeidung von Unterkühlung unter Bewegung abgekühlt werden⁴. Besondere praktische Bedeutung kommt der Bestimmung des Erstarrungspunktes bei Klauenölen (Uhren- und Lederölen) sowie bei Oleinen zu. Die für letztere geltenden speziellen Verfahren s. S. 834.

Feste Fette werden am besten im Shukoff-Apparat (S. 296) geprüft.

e) Titertest.

Die Ermittlung des sog. Titors (Erstarrungspunktes der aus einem Fett abgeschiedenen Fettsäuren) ist zuverlässiger als die des vom wechselnden Gehalt an freien Fettsäuren abhängigen Erstarrungspunktes des Fettes selbst und wird daher in der technischen Analyse vorgezogen. Die verschiedenen, im Prinzip gleichen Bestimmungsmethoden weichen voneinander nur in der Apparateform und der Art des Erstarrenlassens (Schütteln oder Nichtschütteln) ab.

¹ Die lichte Weite ist durch Einschieben gerader Drahtstifte von bekannter Dicke zu kontrollieren. Die Stifte dienen zugleich zum Einschieben der Fettsäulchen.

² Sog. „Schmelzpunkt nach Polenske“, vgl. Reichsgesundheitsamt, Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel, Heft 2. Berlin 1912.

³ Vgl. Fußn. 1.

⁴ Holde: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 13, 287 (1895). Für die Kälteprüfung von Klauenöl wurde jedoch von der Wizöff ausdrücklich Abkühlung ohne Rühren vorgeschrieben, nachdem Versuche verschiedener Analysenkommissionsmitglieder keine Unterschiede beim Abkühlen mit und ohne Rühren ergeben hatten; vgl. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38, 157 (1931).

α) Deutsche Einheitsmethode. 50—100 g Fett werden durch Kochen mit Kalilauge (50%) vollständig verseift, nötigenfalls unter Zusatz von 25 ccm Alkohol, die aber vor Zersetzung der Seife restlos wieder abdampfen sind. Man löst die Seife in heißem Wasser, scheidet durch Zusatz von Salzsäure unter Rühren die Fettsäuren ab und erhitzt, bis die Säuren sich klar abgesetzt haben.

Die Fettsäuren werden vom Sauerwasser getrennt, mit heißem Wasser mineral-säurefrei gewaschen und im Heißwassertrichter durch ein doppeltes trockenes Filter filtriert. Von den neutralfett- und wasserfreien Fettsäuren wird der Erstarrungspunkt nach Shukoff (S. 296) bestimmt.

β) Dalicansches Verfahren. (In Frankreich und Amerika als „Einheitsverfahren“ der Internationalen Analysenkommission, London 1909, offiziell; in England ist die etwas abweichende Bestimmung nach Norman-Tate üblich.) 50 g Fett werden durch Ist. Kochen am Rückflußkühler mit 300 ccm alkoholischer 1,0-n Lauge verseift. Nach Verdampfen des Alkohols wird die Seife in Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Lösung erhitzt, so daß die Fettsäuren sich als klare, ölige Masse, frei von festen Partikeln, auf der wässrigen Lösung absetzen. Diese zieht man mit einem Heber ab und wäscht die Fettsäuren mit heißem Wasser mineral-säurefrei. Die 20 min auf dem Wasserbad erwärmten flüssigen Fettsäuren werden durch ein trockenes Faltenfilter im Heißwassertrichter filtriert und in ein 10 cm langes, 2,5 cm weites, in dem Hals einer 7 cm weiten und 15 cm hohen Pulverflasche befestigtes Reagensglas gegossen, bis letzteres reichlich zur Hälfte gefüllt ist. Ein in 0,1⁰ geteiltes Thermometer¹ wird so in die geschmolzene Masse eingetaucht, daß das Quecksilbergeläß ungefähr in der Mitte des Pettes steht. Sobald einige erstarrte Fetteilchen am Boden des Glases erscheinen, wird das Fett mit dem Thermometer gerührt, dreimal von rechts nach links und umgekehrt, ohne daß hierbei die Gefäßwandung berührt wird. Die alle 2 min abgelesene Temperatur fällt anfangs, bleibt dann einige Zeit konstant oder steigt noch plötzlich und erreicht ein Maximum, auf dem sie einige Zeit stehen bleibt, um dann wieder zu fallen. Letzterer Punkt ist der Titer oder Erstarrungspunkt.

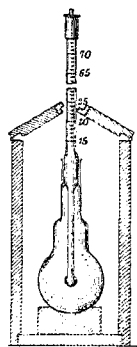


Abb. 195.
Apparat zur
Bestimmung des
Erstarrungs-
punktes nach
Finkener.

γ) Methode von Wolfbauer² (Österreich). Die aus etwa 120 g Fett in üblicher Weise isolierten und sorgfältig getrockneten Fettsäuren füllt man heiß in ein 3 1/2 cm weites, 15 cm hohes Reagensglas, das mittels Korkens in eine Pulverflasche eingesetzt ist, etwa 10 cm hoch ein. Man rührt mit dem Thermometer³, bis die anfangs klare Masse undurchsichtig wird, und beobachtet von diesem Punkt an, ohne weiter zu rühren, das Thermometer, dessen höchster, mehrere Minuten konstant bleibender Stand als Erstarrungspunkt angegeben wird.

δ) Finkeners Verfahren⁴, in Deutschland zur zolltechnischen Unterscheidung von Talg, Schmalz und Kerzenfetten benutzt; es ist langwieriger als die übrigen Methoden.

In einem mit Klappdeckel versehenen viereckigen Holzkasten (Abb. 195) ruht ein Glaskolben von 49—51 mm Kugeldurchmesser mit eingeschlifffenem Thermometer auf einer Korkunterlage. In den Glaskolben füllt man das zu prüfende Fett oder die Fettsäuren [Abscheidung s. α)] in klarflüssigem Zustande (nach dem Schmelzen soll noch mindestens 10 min in einer unbedeckten Porzellanschale auf siedendem Wasserbade erwärmt werden) bis zur Marke ein, stellt ihn dann sofort

¹ Das Thermometer ist von 10—60⁰ in 0,1⁰ geteilt. Die Marke 10⁰ soll 3—4 cm über dem Quecksilbergeläß liegen; dieses soll 3 cm lang und 6 mm dick sein.

² Wolfbauer: Mitt. techn. Gew.-Mus. Wien 1894, 57.

³ Das Thermometer, das sich 4—5 cm über dem Boden des Glases befinden soll, reicht von —1⁰ bis +60⁰, ist in 0,2⁰ geteilt und besitzt zwischen 2 und 28⁰ einen ausgeblasenen Kropf.

⁴ Finkener: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 7, 27 (1889); 8, 153 (1890); Chem.-Ztg. 20, 132 (1896).

in den Kasten, schließt den Deckel und notiert die Temperatur in Zwischenräumen von 2 min. In zweifelhaften Fällen wird das Fett im Kolben abermals geschmolzen und nochmals geprüft.

Mit einem Erstarrungspunkt unter 30° werden die Fette als schmalzartig, zwischen 30 und 45° als Talge und über 45° als Kerzenstoffe bezeichnet.

Tabelle 160. Vergleichung der Erstarrungspunkte nach Dalican und Wolfbauer.

Art des Fettes	Talgtitel nach	
	Dalican	Wolfbauer
Stearin.	51,2	51,5
Hammeltalg	45,0	45,5
Amerikanisches Knochenfett	43,4—5	44,1
	43,1—2	43,8
	41,5	42,0
Russisches Knochenfett	41,1—2	41,7
	40,8—9	41,6

Jedoch wird Preßtalg noch mit Erstarrungspunkt 50° zur Verzollung als Talg zugelassen, wenn er nicht mehr als 5 % freie Fettsäure enthält.

Die nach Wolfbauer und Shukoff ermittelten Erstarrungspunkte stimmen untereinander gut überein; die nach Dalican und Finkener

erhaltenen liegen etwas niedriger¹, am niedrigsten (bis fast 1° niedriger) die nach Dalican, wahrscheinlich infolge der ungenügenden vorgeschriebenen Trocknung der Fettsäuren und der abweichenden Rohrweite (s. Tabelle 160).

f) Spezifische Wärme. Bestimmung s. S. 74f.

Tabelle 161. Mittlere spezifische Wärme von Fettsäuren und Ölen².

Stoff	Temperatur	Spez. Wärme	Stoff	Temperatur ° C	Spez. Wärme
Buttersäure	24 bis	97 0,526	Palmitinsäure flüssig	65 bis 104	0,653
Capronsäure	29 „	105 0,533	Stearinsäure fest . .	0 „ 30	0,397
Caprinsäure fest . .	0	16 0,697	„ flüssig	75 „ 137	0,550
„ flüssig	35	103 0,524	Valeriansäure . . .	23 „ 93	0,590
Caprylsäure fest . .	-11	0,630	Olivensöl (d_{15}) =	6,6	0,471
„ flüssig	16	90 0,545	Ricinusöl	50	0,505
Laurinsäure fest . .	-10	+ 25 0,432	„	70	0,525
„ flüssig	40	100 0,572	Rüböl	0 bis 103	0,501
Myristinsäure fest .	-10	+ 25 0,405	„	0 „ 200	0,533
„ flüssig	65	142 0,532	Leinöl	0 „ 100	0,478
Palmitinsäure fest .	-10	+ 25 0,484		0 „ 200	0,508

¹ Shukoff: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 6, 12 (1899).

² Nach Landolt-Börnstein: 5. Aufl., Tabelle 258 [Fettsäuren nach Messungen von A. Guillot (Diss. Montpellier 1895), Olivenöl nach H. F. Weber]; Ricinusöl nach R. Deaglio u. M. C. Montù: Ztschr. techn. Physik 10, 460 (1929); Rüböl und Leinöl nach N. Karawajew: Petroleum 9, 1114 (1914). Die Zahlen von Guillot bedürfen dringend einer Nachprüfung, da sie auffällige Unregelmäßigkeiten zeigen; z. B. ist bei Capryl- und Caprinsäure die spez. Wärme unterhalb des Schmelzpunktes größer als oberhalb desselben, bei Laurin- bis Stearinsäure ist es umgekehrt; weiter zeigen die Zahlen innerhalb der homologen Reihe ganz unverständliche Schwankungen. Durch neuere Messungen von Garner und Randall (Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 1. Erg.-Bd., S. 693/94) werden diese Unstimmigkeiten nur zum Teil beseitigt.

Tabelle 162. Wahre spezifische Wärme flüssiger Fettsäuren bei verschiedenen Temperaturen¹.

Fettsäure	Wahre spez. Wärme c cal/g · Grad bei °C						
	10	50	100	125	150	200	250
Laurinsäure (Kahlbaum)		0,513	0,543	0,567	0,596	0,674	0,776
Stearinsäure (Merck) . .		—	—	0,560	0,585	0,660	0,770
Ölsäure ² (Kahlbaum) .	0,462	0,489	0,549	0,590	0,638		

g) Farbe.

Die reinen Fettsäuren und Fettsäureglyceride sind durchweg farblos bzw. weiß, die technischen Fette je nach dem Raffinationsgrad weiß bzw. wasserhell (z. B. raffiniertes Cocosfett) bis dunkelbraun oder grün (Sulfur-olivenöl). Eine charakteristische Eigenfarbe zeigt nur das rohe Palmfett, welches durch ein Lipochrom (Carotin, vgl. S. 674) intensiv rotgelb gefärbt ist, aber diese Farbe bei der Raffination, auch schon durch Einwirkung von Luft und Licht, infolge Zerstörung des Lipochroms verliert. Die Bestimmung der Farbe dient in erster Linie zur Feststellung des Raffinationseffektes; z. B. spielt die Farbe der zu verarbeitenden Öle eine große Rolle bei der Margarinefabrikation, bei der ein butterähnliches Aussehen erzielt werden soll (allerdings kommen für diesen Zweck auch künstliche Färbungen mit Buttergelb oder ähnlichen Farbstoffen — auch für Butter selbst — in Frage).

Für die genaue Bestimmung der Farbtöne, auf welche von manchen Margarinefabriken großer Wert gelegt wird, wird vorzugsweise das Lovibond-Tintometer (S. 233) benutzt; für einfachere Messungen vergleicht man die Farbe des Öles mit derjenigen einer gleich dicken Schicht verschiedener Jod-Jodkaliumlösungen von bekanntem J-Gehalt. Diese sog. Jodfarbe wird in der Jodkonzentration der in der Farbe mit dem untersuchten Öl übereinstimmenden Vergleichslösung (mg freies J in 100 ccm) ausgedrückt. Bei Verwendung konstanter Ölschichtdicken, z. B. 25 mm, kann man in bekannter Weise auch die Schichtdicke einer einzigen Vergleichslösung variieren, die sich in diesem Fall zweckmäßig in einem keilförmigen Gefäß befindet. Ein nach diesem Prinzip gebautes Instrument wird von der W i z ö f f³ empfohlen. Die Farbmessung erfolgt stets am flüssigen und klaren, also nötigenfalls geschmolzenen und filtrierten Material.

Chlorophyllhaltige Öle, besonders Oliven- und Leinöl, auch technisches Ricinusöl und Sesamöl, zeigen, spektroskopisch geprüft, einige charakteristische Absorptionsstreifen⁴, hauptsächlich im Rot (Mitte bei 665 $m\mu$).

h) Optisches Drehvermögen.

Die optische Aktivität der Fette ist im allgemeinen äußerst gering ($[\alpha]_D$ nur wenige Bogen-min), da sie bei den meisten Fetten nur von den geringen Mengen unverseifbarer Stoffe (Sterine) herrührt. Zugesezte optisch aktive Fremdstoffe wie Harze und Harzöl lassen sich daher in den meisten fetten Ölen an der merklichen optischen Aktivität erkennen. Optische Aktivität der eigentlichen Fettsubstanz, d. h. der Glyceride, findet sich nur bei wenigen

¹ Nach E. L. Lederer: Seifensieder-Ztg. 57, 329 (1930).

² Nach ihrer zu hohen Jodzahl (99 statt 90) zu urteilen, könnte die Ölsäure etwa 10% Linolsäure enthalten haben.

³ Einheitsmethoden 1930, S. 63/64; Hersteller: Hellige & Co., Freiburg.

⁴ Marçille: Ann. Falsifications 3, 423 (1910); Näheres s. Grün: Analyse 1, 124.

Fetten, und zwar bei solchen, die optisch aktive Fettsäuren enthalten, während die theoretisch mögliche, lediglich durch die Glyceridstruktur bedingte Aktivität gemischtsäuriger Triglyceride an natürlichen Fetten noch nicht beobachtet wurde. Merklich aktiv sind Ricinusöl, $[\alpha]_D = +5,4$ bis $9,7^\circ$, und die giftigen Fette der Chaulmoogra-Gruppe (Chaulmoogra-, Hydnocarpus- oder Maratti-, Lukrabo-, Gorlisamenöl u. ä.), die Rechtsdrehungen $[\alpha]_D^{20}$ von 43 bis über 60° zeigen (s. Tabelle 172, S. 791), ferner von Wachsen auch Wollfett ($+6,7$ bis $8,6^\circ$). Deutlich ist auch die Aktivität des Sesamöls ($0,5$ bis $0,7^\circ$) infolge seines Gehalts an Sesamin, sowie diejenige mancher Lebertrane ($-0,5$ bis $-0,6^\circ$) infolge ihres verhältnismäßig großen Steringehalts, vielleicht auch wegen der Anwesenheit optisch aktiver Lipochrome (Carotin, Vitamin A?). Näheres über die spez. Drehung der aktiven Fettsäuren s. S. 633, der Sterine S. 635f., des Sesamins und anderer unverseifbarer Fettbestandteile S. 639/40.

Die völlig klaren Fette (entfärbt, filtriert) werden nach S. 90 geprüft, flüssige am besten unverdünnt im 200-mm-Rohr. Den großen Einfluß des Lösungsmittels auf die spez. Drehung zeigen unter anderem folgende Zahlen¹: Ricinolsäuremethylester, unverdünnt $+5,17^\circ$, in Chloroform $+3,37^\circ$, in Pyridin $+9,96^\circ$ (bei etwa 21°).

i) Brechungsexponent.

Die nach S. 88f. ermittelten Brechungsindices der Fette steigen im allgemeinen mit der Jodzahl, dem Gehalt an Oxyssäuren und (außer bei Holzöl) dem Grade des Erhitzens². Der Gehalt an freien Fettsäuren erniedrigt das Brechungsvermögen der Fette, da die Triglyceride höhere Refraktionen zeigen als ihre Säuren. In den Tabellen S. 786f. sind die Brechungsexponenten der Fette angegeben; charakteristische Werte haben Rüböl, Leinöl, Holzöl, Ricinusöl (am höchsten) sowie Cocos-, Schweine- und Butterfett (am niedrigsten)³.

Butter soll bei 40° (der üblichen Bezugstemperatur) im Butterrefraktometer 40—44,9 Skalenteile zeigen; Zusätze fremder Fette erhöhen den Brechungsexponenten, mit Ausnahme von Cocosfett, das ihn herabsetzt. Sehr bequem ist die Untersuchung für Butter- und Schweinefett bei Anwendung des sog. Wollnythermometers, das statt der Temperaturgrade die entsprechenden maximalen Skalenteile anzeigt und dem Zeiss'schen Refraktometer mit Beschreibung beigefügt ist.

Die Molekularrefraktion $\frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ stimmte bei reinen Fettsäuren und ihren Anhydriden mit den aus den Atomäquivalenten (s. S. 87) berechneten Werten ziemlich gut überein⁴.

k) Die Dispersion (s. S. 89)

kann, wenn geschickt gewählte Zusätze fremder Öle die Abweichung des Brechungskoeffizienten ausgleichen, zur Prüfung herangezogen werden. Die

¹ F. Straus, H. Heinze u. L. Salzmann: Ber. **66**, 631 (1933).

² Utz: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **10**, 76 (1903); Fahrion: Farben-Ztg. **18**, 2418 (1913).

³ Löwe: Chem.-Ztg. **45**, 25 (1921); Utz: Ztschr. angew. Chem. **33**, 264, 268 (1920).

⁴ Holde u. Rietz: Ber. **57**, 99 (1924); Holde u. Gentner: ebenda **58**, 1418 (1925).

im allgemeinen den Refraktionen folgenden Dispersionswerte sind charakteristisch für Cocosfett, Leinöl und vor allem Holzöl (s. Tabelle 163). Bei letzterem vermindert Polymerisation (Erhitzen) sowohl Refraktion wie Dispersion, während sie sonst jene erhöht und diese herabsetzt. Freie Säure steigert die Dispersion, Oxydation erhöht außerdem auch die Refraktion. Bereits 5 % fremdes Öl geben in Holzöl deutliche Dispersionsänderung.

Die Bestimmung geschieht z. B. im Zeiß-Pulfrich-Refraktometer mit Wasserstoff-Rohr (2 mm Druck) und einem Prisma von $n_D^{40} = 1,62197$; auf diese Weise wurden die in Tabelle 163 angegebenen Werte ermittelt¹.

Bequemer ist die Bestimmung mit dem Abbeschen Refraktometer (S. 89).

Tabelle 163. Dispersionswerte.

	Abbesche Zahl ($n_D - 1$)/($n_F - n_C$)
Bei trocknenden und Seetierölen im allgemeinen	47,8—51,7
„ nichttrocknenden Ölen im allgemeinen	49,8—55,4
Speziell bei Cocosfett	59,8
„ „ Leinöl	45,8
„ „ Holzöl	26,9

Für 1° Temperaturerhöhung beträgt die Abnahme 0,00002.

Die Molekulardispersion ($n_F - n_C$) M/d zeigt ähnliche Gesetzmäßigkeiten (stetige Zunahme innerhalb der homologen Reihe, Erhöhung durch mehrfache Bindungen) wie die Molekularrefraktion; z. B. beträgt sie für Laurinsäure 1,44; für Myristinsäure 1,67; für Palmitinsäure 1,89; für Stearinsäure 2,11; für Ölsäure 2,32. Bei höher ungesättigten Säuren treten Abweichungen von der Additivität der Inkremente („Exaltationen“) auf.

1) Viscosität (vgl. S. 8f.).

Abgesehen von der Ricinusölgruppe haben die Fette nur in engen Grenzen schwankende Zähigkeiten; der Zusammenhang mit der chemischen Konstitution ist noch ungenügend aufgeklärt. Im allgemeinen steigt die Zähigkeit mit dem Mol.-Gew. und dem Sättigungsgrade² der Fettsäuren sowie dem Gehalt an Oxyssäuren und dem Grade der Polymerisation und Kondensation (s. Tabelle 164 u. 193, S. 927).

Tabelle 164. Viscosität fetter Öle nach Normann³ und von Alkyl-estern nach Grün⁴

	E_{50}		E_{20}
Leinöl	2,9	Ölsäureäthylester	< 2
Cocosfett	3,1	Erucasäureäthylester	wenig > 2
Butterfett	3,4	Ricinussäureäthylester	> 4
Olivöl	4,0	Ricinussäuremethylester	> 5
Rüböl	4,0—5,0		
„ geblasenes	oft > 30		

Weitere Werte s. Tabelle 144, S. 620 und Tabelle 172 f., S. 786f.

¹ Fryer u. Weston: Analyst **43**, 311 (1918); C. **1919**, II, 868; vgl. auch Szalágyi: Biochem. Ztschr. **66**, 149 (1914).

² Normann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **27**, 216 (1920); vgl. auch Clulow u. Taylor: Journ. Soc. chem. Ind. **39**, 291 (1920).

³ Normann: l. c. ⁴ Grün: Analyse **1**, 105 (1925).

m) Oberflächenspannung¹.

Die Oberflächenspannungen der Fettsäuren (Einzelwerte s. z. B. Tabelle 144, S. 620) gehorchen ziemlich gut der Eötvösschen (von Ramsay und Shields modifizierten) Regel

$$\gamma \cdot v^{2/3} = k(\tau - T - 6),$$

worin v das Molekularvolumen, τ die kritische Temperatur, T die Beobachtungstemperatur und k eine Konstante (für Fettsäuren = 1,6) bedeuten.

Die Oberflächenspannung der den Fettsäuren entsprechenden Triglyceride ist im allgemeinen um 5–6 dyn/cm größer als die der Fettsäuren.

In noch engerem Zusammenhange mit der Konstitution als die Oberflächenspannung γ selbst scheint, wie S. 38 erwähnt, der sog. Parachor² P zu stehen. Tabelle 165 gibt Parachore für einige Fettsäuren³.

Tabelle 165. Parachore von Fettsäuren.

	Laurinsäure	Myristinsäure	Palmitinsäure	Stearinsäure	Ölsäure
$P =$	532,8	605,8	693,2	778,0	738

n) Eigenleitfähigkeit, Dissoziation, Affinitätskonstante, Aggressivität.

Die Eigenleitfähigkeit der Fettsäuren ist für die Individuen wenig charakteristisch; sie liegt unweit des Schmelzpunktes derselben in der Größenordnung von $10^{-11} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; bei den Glyceriden ist sie noch weit geringer und dürfte von derselben Größenordnung sein wie bei den Kohlenwasserstoffen. Die Eigenleitfähigkeit der Fettsäuren, für welche die Tabelle 166 einige Werte gibt, ist naturgemäß temperaturabhängig⁴ und ist bedingt durch eine (geringe) Dissoziation der Fettsäuren, welche mit steigender Temperatur zunimmt. Man kann jedoch auch von der Annahme ausgehen, daß die Leitfähigkeit lediglich der echten Form der Säure (vgl. S. 617) zukommt, die dann vollständig dissoziiert ist, im Gegensatz zur undissoziierten Pseudosäure.

Tabelle 166. Spezifische Eigenleitfähigkeit ($\kappa \cdot 10^{11}$) von Fettsäuren.

Art der Säure	bei 100°	130°	150°	170°	190°
Myristinsäure	1,6	4,8	9,2	17	31
Palmitinsäure	1,3	4,2	7,3	15	26
Stearinsäure (technisch).	0,6	3,6	5,0	11	18
Ölsäure	2,8	10	20	38	65

Die Affinitätskonstante höherer Fettsäuren läßt sich aus der Hydrolyse ihrer Salze berechnen⁵; sie nimmt mit steigendem Mol.-Gew. ab und

¹ Die Abschnitte m—q sind von E. L. Lederer, Hamburg, bearbeitet.

² Sugden: Journ. chem. Soc. London **125**, 1177 (1924); Literatur über Parachore vgl. Sippel: Ztschr. angew. Chem. **42**, 849 (1929).

³ Vgl. außer den in der vorstehenden Fußnote zitierten Stellen für die Inkrementwerte und die Berechnung der Parachore Landolt-Börnstein: 5. Aufl., 2. Erg.-Bd., S. 177; Lederer: Seifensieder-Ztg. **57**, 33 (1930).

⁴ Lederer u. Hartleb: Seifensieder-Ztg. **56**, 345 (1929).

⁵ Vgl. Böhm-Lederer: Die Fabrikation der Fettsäuren. Stuttgart 1932, S. 314; H. P. Kaufmann: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **28**, 225 (1931).

ist bei den gesättigten Säuren von der Laurinsäure an kleiner als die der Kohlensäure; Doppelbindungen erhöhen die Konstante.

Im Zusammenhang mit der Dissoziation steht die Aggressivität der Fettsäuren gegenüber Metallen (Korrosion) und Geweben¹.

o) Absorption in den verschiedenen Spektralbereichen; Raman-Effekt.

Reine Fette und Fettsäuren haben im sichtbaren Spektralbereich keine selektiven Absorptionsstellen (Eigenfarbe); Färbungen rühren stets von Beimengungen (Chlorophyll usw.) her; ebenso sind sie im Bereiche der kleinsten Wellen (Röntgenstrahlen) und dem der größten elektrischen Wellen „durchsichtig“. Im Ultraroten besitzen sie Eigenfrequenzen (Absorptionsbanden) bei $5,8 \mu$, also an derselben Stelle, wie Aldehyde, Ketone und ähnlich gebaute Verbindungen.

Die Absorption im ultravioletten Gebiete ist bei den gesättigten Fettsäuren von bemerkenswerter Regelmäßigkeit²; der Molarextinktionskoeffizient $\varepsilon = \frac{1}{c \cdot d} \cdot \log \frac{J_0}{J}$ (J_0 = eingestrahelte Lichtintensität, J = durchgelassene Intensität, c = Konzentration in Molen/Liter, d = Schichtdicke in Zentimetern) hat bei ihnen bei der Darstellung im logarithmischen Netz (als Abszissen die Wellenlängen, als Ordinaten die Logarithmen von ε) die Gestalt einer steilen Hyperbel. Mit steigendem Mol.-Gew. verschieben sich die Kurven bei Zuwachs um eine CH_2 -Gruppe annähernd parallel um etwa 20 \AA nach der Seite der größeren Wellenlängen. Bei genauen Messungen, wobei nicht Lösungen mit Hilfe der photographischen Methode (Schwärmungsmessung), sondern geschmolzene Fettsäuren mittels der Intensitätsmessung durch lichtelektrische Zellen untersucht wurden, zeigte sich eine selektive Stelle zwischen 270 und $280 m\mu$, die von Lederer als der echten Säure eigentümlich gedeutet wird, während die Absorptionsstelle im Ultrarot der Pseudosäure zukommen soll. Nach Mannecke und Volbert³ sollen die einfach ungesättigten Fettsäuren eine selektive Stelle, die zweifach ungesättigten deren zwei haben; bei dreifach ungesättigten wird der Charakter der Kurve bei der logarithmischen Darstellung ein völlig anderer; dies wird von den Autoren zur Konstitutionsbestimmung der Elaeostearinsäure verwendet, wobei sie die an anderen Stellen angegebene Konstitution dieser Säure (vgl. S. 626 und 629) zu bestätigen vermögen.

Bei gesättigten Fettsäuren vermag daher auch die Bestimmung der Ultraviolett-durchlässigkeit kein Kriterium für die Reinheit einer vorliegenden Substanz — Reinheit im Sinne der Freiheit von Homologen und Isomeren — abzugeben, wie dies überhaupt von allen in diesem Abschnitt erwähnten Eigenschaften gilt⁴; wohl aber machen sich bei der Messung minimale Spuren von Fremdschubstanz (Farbstoffe, Sterine u. dgl.) außerordentlich stark bemerkbar. Die zweifellos vorhandene selektive Stelle könnte aber auch als Streustrahlung gedeutet werden, wenn man annimmt, daß Fette und Fettsäuren (im Sinne der Definition von Wo. Ostwald) „Isokolloide“ sind; für diese Annahme würde das Vorhandensein

¹ Vgl. Böhm-Lederer: l. c., S. 20 u. 316.

² Bilecki u. Henri: Ber. **45**, 281 (1912); Mannecke u. Volbert: Farben-Ztg. **32**, 2888 (1927); Lederer: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **27**, 237 (1930); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 205; (1930); Hartleb: Strahlentherapie **39**, 442 (1931).

³ Mannecke u. Volbert: l. c.

⁴ Vgl. Lederer: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **38**, 243 (1931).

der „Strukturviscosität“ sprechen¹. Eine Entscheidung könnte hier der Raman-Effekt² bringen; dieser ist nur für die niedrigsten Glieder der homologen Reihe, und zwar mit eingestrahlem sichtbarem Licht bisher beobachtet worden. Hierbei liefert er jedoch nur das Vorhandensein von selektiven Stellen im Ultraroten (vgl. oben); solche Stellen im Ultraviolett zu finden, erfordert die Einstrahlung äußerst kurzwelligen Lichtes (unterhalb 180 m μ), was bisher auf kaum zu überwindende experimentelle Schwierigkeiten stößt.

p) Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment.

Obwohl — schon durch das Clausius-Mossottische Gesetz — mit dem Molekularvolumen im Zusammenhang stehend, zeigen weder die Dielektrizitätskonstante noch die Molekularpolarisation (Dipolmoment) eine charakteristische Größe bei den Fettsäuren, wenn man von den niedersten Gliedern der Reihe absieht. Die Dielektrizitätskonstante der Fette und Fettsäuren liegt zwischen 2 und 4,6 (vgl. S. 97), das Dipolmoment³, welches in der homologen Reihe allerdings nur bis zur Valeriansäure gemessen ist, dürfte bei den höheren Gliedern bei $0,6 \cdot 10^{-18}$ abs. elektrostatischen Einheiten liegen.

q) Molkohäsion.

Für die Molkohäsion, welche in cal ein Maß für die zur Trennung der Moleküle voneinander notwendige Energie darstellt, sind Inkremente von K. H. Meyer⁴ angegeben worden, die in Anbetracht der Unsicherheit der experimentell zu bestimmenden molekularen Sublimationswärmen recht gute Übereinstimmung zeigen. Die so berechneten Molkohäsionen lassen einen Schluß zu, wann eine Verbindung (im höchsten Vakuum) eben noch unzersetzt destillierbar ist. Die Kohäsionswärme spielt in der Ableitung der Ledererschen Formel für die Temperaturabhängigkeit der Viscosität (S. 11) eine wesentliche Rolle.

14. Quantitative chemische Kennzahlen.

Haben die qualitativen und physikalischen Prüfungen der Fette keinen Verdacht auf Gegenwart fremder Zusätze ergeben, so bestimmt man die sog. quantitativen Kennzahlen, durch welche auch manche Zusätze, auf deren Gegenwart aus den Ergebnissen der vorstehenden Prüfungen geschlossen wird, näher oder fast quantitativ gekennzeichnet werden können. Hierher gehören in erster Linie Verseifungszahl und Jodzahl, weiterhin, z. B. bei Butter, Cocosfett u. dgl., die Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl sowie die A- und B-Zahl, bei Ricinusöl die Acetyl- bzw. Hydroxylzahl, bei Leinöl die Hexabromidzahl usw.

Diese Kennzahlen sind nur an den von mechanischen Verunreinigungen, Wasser und Mineralsäure bzw. Alkali freien, also nötigenfalls entwässerten und filtrierten usw. Fetten zu ermitteln.

¹ Untersuchungen über die Streustrahlung in Fettsäuren sind zur Zeit im Institut für physik.-biol. Lichtforschung (Hamburg) im Gange; sie scheinen die obigen Annahmen zu bestätigen; vgl. Lederer: Fettchem. Umschau 40, 2 (1933).

² C. V. Raman: Indian Journ. Physics 2, 387 (1928); zusammenfassende Darstellungen dieses wichtigen neuen Gebietes, auf das hier indessen nicht näher eingegangen werden kann, s. bei A. Dadiou u. K. W. F. Kohlrausch: Ber. 63, 251 (1930); A. Dadiou: Ztschr. angew. Chem. 43, 800 (1930).

³ Vgl. Debye: Polare Molekeln. Leipzig 1929.

⁴ K. H. Meyer: Ztschr. angew. Chem. 41, 943 (1928).

a) Säurezahl.

Im Gegensatz zur Neutralisationszahl (NZ.), die angibt, wieviel Milligramm KOH zur Neutralisation der gesamten freien Säuren (Mineralsäuren und organischen Säuren) in 1 g Fett gebraucht werden, gibt die Säurezahl (SZ.) an, wieviel Milligramm KOH zur Neutralisation der in 1 g Fett enthaltenen freien organischen Säuren nötig sind. Bei den in der Regel mineral säurefreien Fetten ist $NZ. = SZ.$

Bestimmung und Berechnung s. S. 111. Einwaage 1—3 g Fett, je nach der voraussichtlichen Höhe des Säuregehaltes, bei säurearmen Fetten entsprechend mehr (Wizöff).

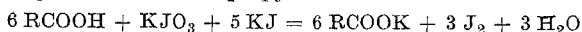
Der Säuregehalt eines Fettes wird in der Technik mitunter auch in Säuregraden nach Köttstorfer (SG. = Anzahl ccm 1-n Lauge auf 100 g Fett) angegeben.

$$SG. = 100 \cdot SZ. / 56,11 = 1,782 SZ.$$

Die Ermittlung des Gehalts an freier Säure durch Leitfähigkeitsbestimmung oder elektrometrische Titration¹ liefert ebenso genaue Resultate wie die Titration mit Indicatoren.

Auch jodometrisch lassen sich Säurezahl und Neutralisationszahl nach H. P. Kaufmann und F. Grandel² bestimmen. Die geringe Acidität der höheren Fettsäuren und ihre Wasserunlöslichkeit machen jedoch folgende Modifikationen erforderlich:

Als Lösungsmittel dient Isopropylalkohol; die Reaktion



wird ferner bei erhöhter Temperatur und bei Gegenwart von überschüssigem $Na_2S_2O_3$ durchgeführt, welches das freiwerdende Jod reduziert und dadurch erst einen quantitativen Verlauf der obigen Reaktion ermöglicht.

Man löst z. B. 0,2 g Fettsäure oder 2—5 g Fett in 50 ccm Isopropylalkohol unter schwacher Erwärmung, setzt 25 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen 10%iger (wässriger) KJ- und 5%iger KJO_3 -Lösung und 25 ccm 0,1-n $Na_2S_2O_3$ -Lösung hinzu und stellt das Gemisch in ein Wasserbad von 55—60°. Bei Anwesenheit stark ungesättigter Fettsäuren oder bei unreinen Produkten werden zur Vermeidung einer Addition von JOH 0,3—0,5 g festes KJ zugesetzt. Nach beendeter Einwirkung (bei höheren gesättigten Säuren bis 2½ h bei 55—60° oder 1½ h bei 80°) läßt man erkalten, gibt 25 ccm 0,1-n J-Lösung hinzu und titriert mit 0,1-n $Na_2S_2O_3$ -Lösung und Stärke als Indicator. Werden hierbei für e g Substanz a ccm 0,1-n $Na_2S_2O_3$ verbraucht, so wird die NZ. bzw. SZ. = 5,611 a/e.

Gegenüber der üblichen Titration der Säuren mit Lauge dürfte dieses Verfahren vielleicht bei der Untersuchung sehr dunkler Substanzen gewisse Vorteile bieten, da die Erkennung des Farbumschlages in der wässrigen Lösung durch die in der Regel wasserunlöslichen Farbstoffe nicht beeinträchtigt wird.

Durch Verwendung verschiedener Lösungsmittel gelang es Kaufmann und Grandel³ auch, die niederen (gesättigten) Fettsäuren gegenüber den höheren durch ihr Verhalten gegenüber wässrigen KJ- KJO_3 -Lösungen zu differenzieren. Die Säuren bis zur Caprinsäure reagierten bereits in wässriger Lösung, diejenigen bis zur Caprylsäure in ätherischer Lösung sofort unter J-Ausscheidung, die höheren Säuren dagegen gar nicht bzw. erst nach längerer Einwirkung (24 h). Quantitativ verlief in ätherischer Lösung aber nur die Bestimmung der Säuren bis zur Buttersäure neben Laurinsäure und höheren Säuren, bei Abwesenheit der Säuren $C_6H_{12}O_2$

¹ Kremann u. Muß: Die Seife 7, 161, 612 (1921); Kremann u. Schöpfer: ebenda 7, 656 (1921).

² H. P. Kaufmann u. F. Grandel: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28, 225, 248 (1931).

³ Kaufmann u. Grandel: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38, 313 (1931).

bis $C_{10}H_{20}O_2$. Bei Verwendung von Monochlorbenzol als Lösungsmittel ließen sich Caprylsäure und die niederen Säuren neben Laurinsäure und höheren Säuren auf Grund der obigen Reaktion annähernd quantitativ bestimmen; nur Caprinsäure, die eine Zwischenstellung einnimmt, mußte hierbei abwesend sein. Neben Palmitin- und Stearinsäure allein konnten die niederen Säuren bis Caprylsäure auch unter Verwendung von 35%igem wässrigem Methanol als Lösungsmittel quantitativ bestimmt werden.

Zur Umrechnung auf Prozent freie Fettsäuren legt man das mittlere Mol.-Gew. der bei dem untersuchten Fett in Frage kommenden Fettsäuren (s. Tabelle 172—177), in der Praxis zur Vereinfachung gewöhnlich dasjenige der Ölsäure (Mol.-Gew. 282), bzw. bei Cocos-, Palmkern- und Babassufett dasjenige der Laurinsäure (200) zugrunde. 1 cem 0,1-n Lauge entspricht 0,0282 g Ölsäure bzw. 0,0200 g Laurinsäure.

b) Verseifungszahl.

Definition und Bestimmung s. S. 111/112.

Die Verseifungszahl (VZ.) bildet bei reinen Fetten ein Maß für das mittlere Mol.-Gew. M_G der Triglyceride bzw. dasjenige M_F der darin enthaltenen Fettsäuren:

$$M_G = 3 \cdot 56110 / VZ.$$

$$M_F = \frac{56110}{VZ.} - \frac{38}{3} : 56110 - 12,7.$$

Tabelle 167. Molekulargewichte und Verseifungszahlen von Triglyceriden.

Triglycerid	Formel	Mol.-Gew.	Verseifungszahl	Mol.-Gew. der Säure
Butyrin . .	$C_3H_5(O \cdot C_4H_7O)_3$	302,2	557,0	88,1
Valerin . .	$C_3H_5(O \cdot C_5H_9O)_3$	344,3	488,9	102,1
Caproin . .	$C_3H_5(O \cdot C_6H_{11}O)_3$	386,3	435,8	116,1
Caprylin . .	$C_3H_5(O \cdot C_8H_{15}O)_3$	470,4	357,8	144,1
Caprin . .	$C_3H_5(O \cdot C_{10}H_{19}O)_3$	554,5	303,6	172,2
Laurin . .	$C_3H_5(O \cdot C_{12}H_{23}O)_3$	638,6	263,6	200,2
Myristin . .	$C_3H_5(O \cdot C_{14}H_{27}O)_3$	722,7	232,9	228,2
Palmitin . .	$C_3H_5(O \cdot C_{16}H_{31}O)_3$	806,8	208,6	256,3
Stearin . .	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{35}O)_3$	890,9	188,9	284,3
Olein . .	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O)_3$	884,8	190,2	282,3
Linolein . .	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{31}O)_3$	878,8	191,5	280,2
Ricinolein . .	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O_2)_3$	932,8	180,5	298,3
Erucin . .	$C_3H_5(O \cdot C_{22}H_{41}O)_3$	1053,0	159,9	338,3

Bei den meisten, überwiegend C_{18} -Säuren enthaltenden Fetten liegt die Verseifungszahl demgemäß bei etwa 190 (s. Tabelle 172f.). Charakteristisch hoch ist sie bei Fetten mit niedrigmolekularen Fettsäuren (Cocosfett, Palmkernfett, Butterfett, Delphinkieferöl), niedrig bei solchen mit höhermolekularen Säuren (Rüböl, Ricinusöl), ferner bei Wachsen (Tab. 200 u. 201, S. 946 u. 950).

Innere Ester (Esteride, Lactone), die aus einem oder mehreren Molekülen einer Oxyssäure unter Wasseraustritt entstehen können, sind gleich den Wachsen schwer verseifbar. Man setzt in solchen Fällen dem Reaktionsgemisch höhersiedende Lösungsmittel (Petroleumbenzin vom Kp. 80—100°, Toluol, Xylol) hinzu, erhitzt auf dem Sandbad oder auf freier Flamme und erreicht, wenn man auf homogene Lösung achtet, meist schon nach 1 h völlige Verseifung. Amylalkohol ist nicht verwendbar, da er beim Kochen mit Kalilauge partiell zu Isovaleriansäure oxydiert

wird¹. Dagegen wird für solche Fette mit inneren Estern sowie Wachse auch die Verseifung mit Natriumalkoholat empfohlen² (vgl. auch S. 112).

5 g Wachs (2,5 g Fett) werden mit 20 ccm höhersiedendem Benzin und 25 ccm Natriumalkoholatlösung (11,5 g Na in $\frac{1}{2}$ l absolutem Alkohol unter Kühlung gelöst, auf 1 l aufgefüllt) 1 h gekocht und bei 80° zurücktitriert (Phenolphthalein).

Kalte Verseifung³. Fette (auch Bienenwachs, Insektenwachs usw.) können auch ohne Erhitzung durch einfaches Stehenlassen in Petroläther- oder Benzinlösung mit alkoholischer 1-n Kalilauge (Alkohol 96 Gew.-%) in 18–20 h bei Zimmertemperatur vollständig verseift werden. Das Verfahren wird aber — wohl wegen der längeren Dauer der Reaktion — kaum benutzt.

c) Esterzahl.

Bedeutung und Bestimmung s. S. 112.

Die Bestimmung der Esterzahl kommt bei der Prüfung von Fettprodukten zur Bestimmung des Neutralfett- und des Glyceringehalts in Betracht.

d) Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren.

Das mittlere Mol.-Gew. der in einem Fett enthaltenen Fettsäuren ergibt sich, wie oben gesagt, bei reinen Triglyceriden aus der Verseifungszahl, es kann aber genauer durch unmittelbare Titration (Säurezahlbestimmung) der abgeschiedenen Säuren in benzol-alkoholischer Lösung mit 0,1-n oder genauer mit 0,5-n alkoholischer KOH bei etwa 2 g Einwaage bestimmt werden. Ist die Einwaage e g, der Laugenverbrauch a ccm 0,5-n KOH, so wird das Mol.-Gew. $M = 2000 e/a$; bei Verwendung von 0,1-n KOH wird $M = 10000 e/a$. Zur Säurezahl besteht die Beziehung $M = 56110/SZ$.

Bei gemischten Fettsäuren aus natürlichen Fetten empfiehlt es sich, mit Rücksicht auf die in diesen manchmal, besonders bei Ricinusöl oder oxydierten Ölen, enthaltenen Lactone oder Estolide, die Säuren wie bei der Verseifungszahlbestimmung mit überschüssiger Lauge zu kochen und den Laugenüberschuß mit Salzsäure zurückzutitrieren⁴. Es wird dann $M = 56110/VZ$.

Die Differenzen zwischen den aus der Säurezahl⁵ und den aus der Verseifungszahl der Fettsäuren berechneten Mol.-Gew. schwanken von 0 bis etwa 20, beispielsweise bei Rüböl, je nach dem Alter, von 5,7–9,1, bei Cottonöl von 3–14,4, bei Leinöl von 10,3–19,6. Einzelwerte der Mol.-Gew. siehe Tab. 172f., S. 786f.

Bei Säuren von unbekannter Basizität bzw. deren Estern gibt die Titrationmethode allein keinen sicheren Aufschluß über die Größe des Mol.-Gew., da man bei Anwesenheit einer zweibasischen Säure bzw. ihres Esters nur die Hälfte des wirklichen Mol.-Gew. finden würde. Man muß in diesem Fall noch die physikalischen Methoden der Mol.-Gew.-Bestimmung (nach Beckmann bzw. Rast) heranziehen (vgl. S. 98), insbesondere auch bei Säuren von zweifelhafter Basizität das Mol.-Gew. der Äthyl- oder Methylester nach der Gefrierpunktmethode ermitteln, da die Ester im Gegensatz zu

¹ L. Dupont und Société Darrasse Frères, Amer.P. 1389187 (1919); E.P. 137064 (1919); C. 1921, IV, 1221; 1922, II, 1172.

² Grün: Analyse der Fette und Wachse, Bd. I, S. 147.

³ R. Henriques: Ztschr. angew. Chem. 4, 721 (1891); Herbig: Ztschr. öffentl. Chem. 4, Heft 5 (1897).

⁴ Tortelli u. Pergami: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 9, 182, 204 (1902).

⁵ Früher vielfach mit Neutralisationszahl bezeichnet, worunter jetzt der Gesamtsäuregehalt (s. S. 755) verstanden wird.

den Säuren gewöhnlich nicht assoziiert sind und daher die richtigen Mol.-Gew. ergeben. Zweibasische Säuren bilden in der Regel auch saure Salze.

Die Bestimmung des Mol.-Gew. fetter Öle nach der Beckmannschen Methode ergibt wie bei vielen anderen organischen Stoffen mit der Konzentration im Lösungsmittel wechselnde Werte¹.

e) Hehner-Zahl².

Diese Zahl sollte ursprünglich den Prozentgehalt eines Fettes an wasserunlöslichen Fettsäuren zwecks analytischer und technischer Kennzeichnung des Fettes angeben; sie ist indessen bei Fetten mit wasserlöslichen Säuren nicht scharf zu erfassen, da die auf der Grenze der Wasserlöslichkeit stehenden niederen Fettsäuren (Capryl-, Caprin-, Laurinsäure) nicht genau durch Wasserlöslichkeit von den höheren Fettsäuren zu trennen sind³. Die Hehner-Zahl, die bei den übrigen Fetten ohne wasserlösliche Säuren ziemlich konstant ist und meistens, entsprechend dem Gesamtfettsäuregehalt, 95 beträgt (Schwankungen von 92–96), ist bei Cocosfett 83,5–90,5, bei Butter 86–88, bei Palmkernfett 88–91, bei Delphintran vom Kopf 66. Bei Wachsen werden die wasserunlöslichen Alkohole in die Hehner-Zahl eingeschlossen, so daß diese hier oberhalb 100 liegt.

Man hat die Bestimmung der Hehner-Zahl wegen ihrer ungenügenden Genauigkeit fast ganz verlassen und mehr die Bestimmung des Gesamtfettsäuregehalts nach S. 729 oder, soweit es sich um analytische Kennzeichnung der Reinheit eines Fettes handelt, die im folgenden beschriebenen Kennzahlen herangezogen. Nur zur Untersuchung der Rohmaterialien für die Stearinindustrie ist die Bestimmung der Hehner-Zahl, die mit 3–4 g Fett nach der Wachskekuchenmethode (s. S. 872) ausgeführt wird, noch im Gebrauch.

f) Niedrigmolekulare Fettsäuren.

Der Gehalt eines Fettes an flüchtigen wasserlöslichen und wasserunlöslichen Fettsäuren wird in der Fettanalyse in der Regel entweder durch das Alkaliäquivalent der in einer bestimmten Menge Fett enthaltenen, mit Wasserdampf flüchtigen Fettsäuren, die Reichert-Meißl- und die Polenske-Zahl⁴ oder durch die Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit der Magnesium- und Silbersalze in Wasser (A- und B-Zahl)⁵ ausgedrückt.

Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl.

Die Reichert-Meißl-Zahl (RMZ.) gibt die Anzahl Kubikzentimeter 0,1-n-Lauge an, welche die aus 5 g Fett erhaltenen flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren genau neutralisieren; sie dient hauptsächlich zum Nachweis von Verfälschungen der Naturbutter (RMZ. = 20–36) mit Margarine, Schweineschmalz (RMZ. = 0–1) und Cocosfett (RMZ. = 6–8,5). Eine Prüfung von Butter auf Cocosfett ist erforderlich, wenn die Refraktometeranzeige bei 40° weniger als 42 Skalenteile beträgt. Kleine Mengen Cocosfett

¹ Normann: Chem.-Ztg. **31**, 188 (1907).

² Hehner: Ztschr. analyt. Chem. **16**, 145 (1877). Vgl. Benedikt-Ulzer: 5. Aufl., S. 141.

³ Goldschmidt: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **40**, 406 (1920).

⁴ Reichert: Ztschr. analyt. Chem. **18**, 86 (1879); Meißl: Dinglers polytechn. Journ. **233**, 229 (1879).

⁵ Bertram, Bos u. Verhagen: Chem. Weekbl. **20**, 610 (1923).

(<20%) sind aber naturgemäß auf Grund der Reichert-Meißl-Zahl schwer in der Naturbutter festzustellen; sie werden durch die Polenske-Zahl (PZ.) gekennzeichnet, d. h. die Anzahl Kubikzentimeter 0,1-n Lauge, welche die flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren aus 5 g Fett neutralisieren.

Das Verhältnis der flüchtigen wasserunlöslichen Säuren zu den flüchtigen löslichen Fettsäuren ist beim Cocosfett groß, bei der Butter klein (Tab. 168).

α) Reichert-Meißl-Zahl¹ (Wizöff):

Die folgende Vorschrift ist sowohl bezüglich der Abmessungen des Apparates als auch der Abwägungen genau zu beachten (größere Kolben geben z. B. zu hohe Werte).

Genau 5 g filtriertes Fett werden mit 2–4 ccm Glycerin und 2 ccm 50%iger carbonatfreier Kalilauge in einem Jenaer 300-ccm-Rundkolben unter ständigem Umschwenken über freier Flamme bis zum Klarwerden der Flüssigkeit verseift². Die in 90 ccm ausgekochtem Wasser gelöste, klare und fast farblose, auf 80° erwärmte Seifenlösung wird zuerst mit 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (25 ccm H₂SO₄ in 1 l), alsdann mit einer Messerspitze voll Bimssteinpulver oder Kieselgur versetzt und nach sofortigem Verschluss des Kolbens destilliert (Abb. 196). Eisendrahtnetze sind als Unterlage für den Kolben zu vermeiden; man benutzt flache Asbesteller mit 6,5 cm breitem Ausschnitt³. Asbesteller und Eisenring dürfen nicht glühend werden; man destilliert bei völlig geöffnetem Brenner, aber mit der nur wenig abgestumpften Spitze der Flamme. Überhitzung gibt falsche, meist zu hohe Resultate. 110 ccm sollen in 19–21 min übergehen und beim Abtropfen eine Temperatur von 20–23° haben.

Sobald sie überdestilliert sind, wird die Flamme entfernt und der Meßkolben durch ein anderes Gefäß ersetzt.

Der Kolben mit dem Destillat wird nun, ohne daß man vorher den Inhalt mischt, 10 min lang so tief in Wasser von 15° eingetaucht, daß sich die Marke 110 etwa 3 cm unter der Oberfläche befindet. Nach 5 min bewegt man den Kolben im Wasser mehrmals nur so stark, daß die auf der Oberfläche des Destillates schwimmenden Säuren an die Wandungen des Halses gelangen. Nach 10 min stellt man den Aggregatzustand der Säuren fest (bei reiner Butter halbfeste undurchsichtige Massen, bei Cocosfett ölig). Nunmehr wird das Destillat durch vier- bis fünfmaliges Umkehren des mit Glasstopfen verschlossenen Kolbens unter Vermeidung starken Schüttelns gemischt und durch ein trockenes glattes Filter von 8 cm Ø filtriert. Eine Trübung des Filtrates infolge emulgierter fester Säuren wird durch Schütteln mit wenig Kieselgur beseitigt. 100 ccm des Filtrates werden unter Zusatz von Phenolphthalein mit 0,1-n NaOH titriert. Beträgt der Laugenverbrauch *a* ccm, derjenige bei einem ebenso durchgeführten Blindversuch *b* ccm, so wird RMZ. = 1,1 (*a* – *b*).

Tabelle 168. Reichert-Meißl- und Polenske-Zahlen.

Fett	RMZ.	PZ.	$\frac{PZ.}{RMZ.} \cdot 100$
Butter . . .	20–36	1,3–3,5	7,3–9,1
Cocosfett . . .	6–8,5	16,0–20,5	223–336
Palmkernfett .	4–7	8,5–11	183–212

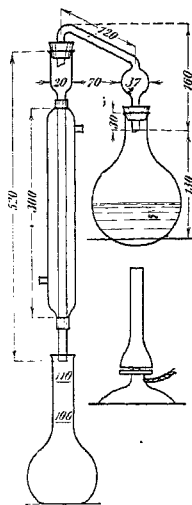


Abb. 196. Apparat zur Bestimmung der Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl.

¹ Polenske: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 7, 273 (1904); vgl. auch A. Heiduschka u. K. Pfizenmaier: Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette. München 1910.

² S. auch Leffmann u. Beam: Analyst 16, 153 (1891); Analysis of milk and milk products, S. 65. Philadelphia 1893.

³ Arnold: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 23, 389 (1912).

β) Polenske-Zahl¹ (Wizöff):

Zur Bestimmung der wasserunlöslichen flüchtigen Säuren ist völlige Entfernung der wasserlöslichen Säuren nötig. Man wäscht das zum Abfiltrieren der flüchtigen Säuren nach α benutzte Filter dreimal mit je 15 cem Wasser, das vorher nacheinander das Kühlrohr, das darunter gestellte Gefäß und den 110-cem-Kolben passiert hat. Dann verfährt man dreimal mit je 15 cem neutralem 90%igem Alkohol in gleicher Weise, füllt das Filter aber immer erst dann von neuem auf, wenn die vorhergegangene Füllung abgelaufen ist. Die vereinigten alkoholischen Filtrate werden dann unter Zusatz von Phenolphthalein mit 0,1-n Lauge titriert. Die Anzahl der zur Neutralisation verbrauchten cem Lauge gibt die Polenske-Zahl an.

Die Schwankungen bei Doppelbestimmungen sollen nicht erheblich mehr betragen als 10% bei PZ. bis 2; 8% bei PZ. 2—5; 5% bei PZ. 5—10; 4% bei PZ. > 10. Eine Kontrollanalyse mit reinem Schweinefett muß PZ. 0,5 bis höchstens 0,65 ergeben.

Tabelle 169. RMZ. und PZ. von Butter- und Cocosfett-Gemischen².

Butterfett Nr.	Reines Butterfett		Dasselbe Butterfett, mit 10 % Cocosfett versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 15 % Cocosfett versetzt		Dasselbe Butterfett, mit 20 % Cocosfett versetzt	
	RMZ.	PZ.	RMZ.	PZ.	RMZ.	PZ.	RMZ.	PZ.
1	19,9	1,35	18,7	2,4	18,1	2,9	17,6	3,3
2	21,1	1,4	19,7	2,3	19,2	3,0	18,5	3,6
3	22,5	1,5	21,0	2,5	20,4	2,9	19,8	3,5
4	23,3	1,6	22,0	2,5	21,5	3,1	21,0	3,7
5	23,4	1,5	22,3	2,4	21,7	3,1	21,2	3,7
6	23,6	1,7	22,5	2,5	21,9	3,3	21,4	4,0
7	24,5	1,6	23,3	2,5	22,4	3,1	21,7	3,7
8	24,7	1,7	23,8	2,9	22,9	3,5	22,1	3,9
9	24,8	1,7	23,5	2,7	22,7	3,2	—	—
10	24,8	1,6	23,4	2,5	22,8	3,0	22,1	3,6
11	25,0	1,8	23,0	2,7	23,3	3,1	21,8	3,6
12	25,1	1,6	23,5	2,5	23,1	3,0	22,5	3,8
13	25,2	1,6	23,4	2,6	22,9	3,0	22,3	3,7
14	25,3	1,8	24,0	2,9	23,5	3,5	22,6	4,1
15	25,4	1,9	24,2	3,0	23,7	3,6	22,6	4,1
16	25,6	1,7	24,1	2,7	23,3	3,1	22,7	3,7
17	25,4	1,7	23,8	2,6	23,0	3,1	—	—
18	26,2	1,9	25,0	3,1	24,2	3,6	23,6	4,0
19	26,5	1,9	25,0	2,9	24,1	3,5	23,2	4,1
20	26,6	1,8	25,4	2,9	24,6	3,3	23,9	3,8
21	26,7	2,0	25,2	3,2	24,5	3,6	23,7	4,2
22	26,8	2,0	24,8	3,0	24,2	3,4	23,5	4,0
23	26,9	2,1	25,2	2,9	24,1	3,6	23,2	4,2
24	26,9	1,9	24,9	2,9	24,0	3,3	23,3	4,0
25	27,5	1,9	25,7	2,7	24,9	3,3	24,0	3,9
26	27,8	2,2	26,0	3,1	25,0	3,7	—	—
27	28,2	2,3	26,1	3,1	25,1	3,8	24,5	4,4
28	28,4	2,3	26,5	3,5	25,7	4,0	25,1	4,5
29	28,8	2,2	26,8	3,3	26,0	3,9	—	—
30	28,8	2,5	27,1	3,5	26,3	4,0	25,4	4,7
31	29,4	2,6	27,6	3,8	26,9	4,2	—	—
32	29,6	2,8	27,5	3,8	26,2	4,2	25,5	4,9
33	29,5	2,5	27,4	3,5	26,6	4,1	25,4	4,7
34	30,1	3,0	27,8	3,8	26,9	4,4	26,2	5,0

¹ Polenske: l. c.² Benedikt-Ulzer: Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl. 1908, S. 973.

Tabelle 169 erlaubt, aus RMZ. und PZ. den Gehalt an Cocosfett in Butter zu bestimmen. Man findet z. B. RMZ. = 26,5 und PZ. = 3,2; reinem Butterfett mit RMZ. 26,5 entspricht PZ. 1,9. 1 % Cocosfett erhöht PZ. um 0,1; der Differenz 3,2—1,9 = 1,3 entsprechen demnach 13 % Cocosfettzusatz. Beachtenswert ist, daß auch Butter von Kühen, die mit Rüben oder Cocoskuchen gefüttert sind, sowie von Ziegen höhere Polenske-Zahlen aufweist¹; in diesen Fällen ist die Phytosterinacetatprobe anzuwenden (s. S. 730).

Zur Bestimmung der Reichert-Meißl-Zahl und Polenske-Zahl von Fett-Mineralölmischungen [in compoundierten, insbesondere mit „geblasenen“ fetten Ölen (s. S. 928) gemischten Schmierölen] verfährt man wie folgt²:

Man verseift so viel des Gemisches, wie 5 g fettem Öl entspricht, mit 1-n alkoholischer KOH unter Zusatz des gleichen Volumens Benzol, trennt das Unverseifbare nach Spitz und Hönig (S. 114) ab, verdampft den Alkohol aus der Seifenlauge, führt den erhaltenen Seifenbrei in den Destillierkolben der Polenske-Apparatur über und verfährt weiter wie oben (blinden Versuch mit Mischung von Benzol und alkoholischer Kalilauge ausführen).

A- und B-Zahl³ (Wizöff).

Die A-Zahl bildet ein Maß für den Gehalt eines Fettes an Fettsäuren, die in Wasser lösliche Magnesiumsalze und unlösliche Silbersalze bilden (gesättigte Säuren mit 6—10 C-Atomen), die B-Zahl ein Maß für den Gehalt an Buttersäure, deren Magnesium- und Silbersalze in Wasser löslich sind. Die Bestimmungen fußen teilweise auf anderen, für die Bestimmung der niederen Fettsäuren vorgeschlagenen Kennzahlen (Kirschnerzahl, Magnesiumzahl, s. u.), sind aber zuverlässiger und leichter auszuführen.

α) Abscheidung der Mg-Salze der höheren Fettsäuren. Genau 20 g entwässertes und chloridfreies Fett werden in einem 750-ccm-Rundkolben aus Jenaer Glas mit 30 g chlorfreiem Glycerin und 8 ccm chlorfreier Kalilauge (750 g KOH im Liter) vorsichtig über freier Flamme verseift, bis kein Schäumen mehr beobachtet wird und eine klare Lösung entsteht. Man läßt erkalten, verdünnt mit warmem Wasser, so daß der Kolbeninhalt 409 g beträgt, erwärmt auf 80° und gibt in die Seifenlösung portionsweise und unter ständigem kräftigem Umschütteln 103 ccm auf 80° erwärmte Magnesiumsulfatlösung (150 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ im Liter). Diese Operation soll etwa 5 min dauern. Auf genaue Einhaltung der vorgeschriebenen Temperatur ist zur Erlangung eines gut filtrierbaren Niederschlages zu achten. Das Fällungsgemisch wird 10 min bei 80° geschüttelt, unter weiterem Schütteln auf 20° abgekühlt und dann 15 min bei 20° stehen gelassen; darauf wird der Niederschlag abgenutscht. Das Gesamtfiltrat soll mindestens 400 ccm betragen⁴.

Zur Kontrolle der benutzten Reagentien führt man daneben einen Blindversuch mit den gleichen Mengen Glycerin, Kalilauge, Wasser und Magnesiumsulfat ohne Fett aus.

β) A-Zahl. 200 ccm Filtrat werden in einem 250-ccm-Meßkolben mit 0,5-n Schwefelsäure neutralisiert (Phenolphthalein) und mit 20 g chlorfreiem NaNO_3 sowie langsam, unter Umschütteln, mit 22,5 ccm 0,2-n AgNO_3 -Lösung versetzt. Der Kolben wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, geschlossen, 5 min geschüttelt

¹ Lührig: Pharmaz. Zentralh. 48, 1049 (1907); 50, 275 (1909); Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 17, 135 (1909); Siegfied: Chem.-Ztg. 32, 505 (1908).

² Marcusson: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 23, 45 (1905).

³ Bertram, Bos u. Verhagen: Chem. Weekbl. 20, 610 (1923).

⁴ Sollten ausnahmsweise weniger als 400 ccm Filtrat erhalten werden — was bei Hartfetten mitunter vorkommt —, so ist die weitere Bestimmung der A- und B-Zahl mit je 100 ccm statt 200 ccm Filtrat und dementsprechend mit den halben Mengen der angegebenen Reagentien usw. durchzuführen. Die berechneten Zahlen (a—b) und (c—d) sind dann sinngemäß zu verdoppeln.

und 15 min im Wasserbad bei 20° stehen gelassen. Dann wird der Inhalt filtriert. Zu 200 ccm des Filtrats gibt man 6 ccm kaltgesättigte Eisenaunlösung und 4 ccm 40%ige Salpetersäure und titriert den Silberüberschuß mit 0,1-n Rhodanammiumlösung zurück. Die Blindprobe wird in der gleichen Weise angesetzt und ausstitriert.

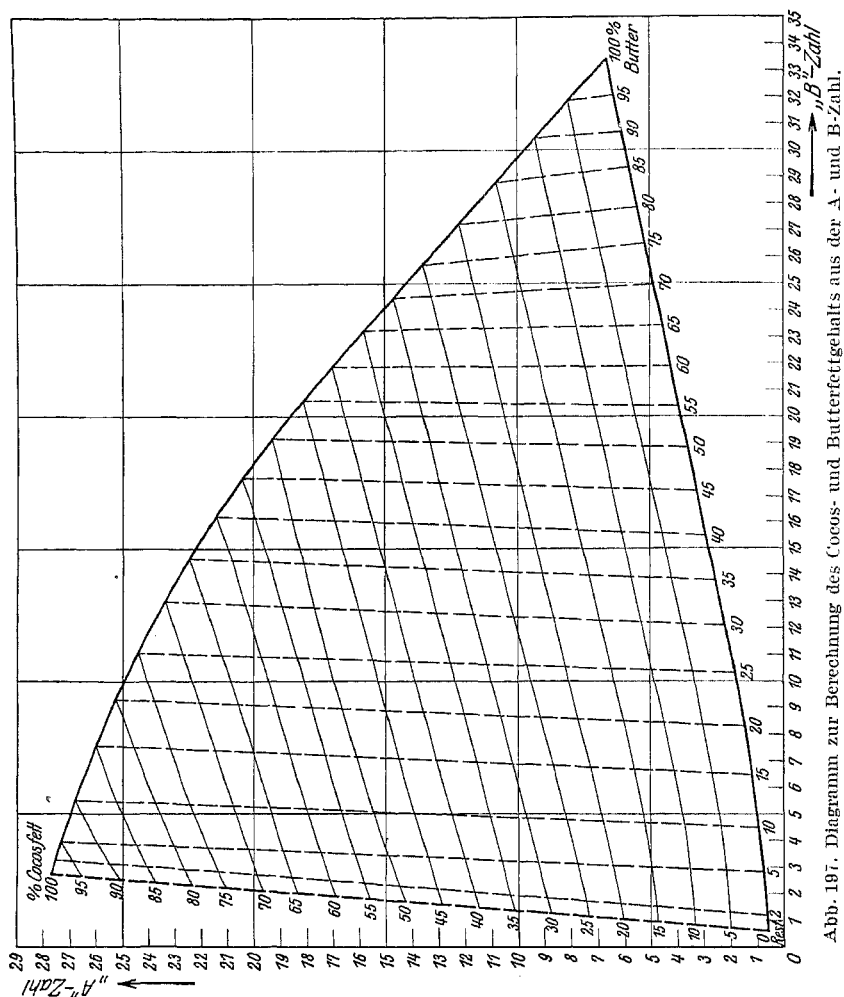


Abb. 197. Diagramm zur Berechnung des Cocos- und Butterfettgehalts aus der A- und B-Zahl.

Bei Anwendung reiner Reagentien darf in der Blindprobe bei Zusatz der AgNO_3 -Lösung keine Trübung auftreten, zur Titration müssen 45,0 ccm 0,1-n NH_4SCN -Lösung verbraucht werden.

Berechnung: a = ccm 0,1-n AgNO_3 zur Fällung unlöslicher Silbersalze im Hauptversuch verbraucht, b = dgl. im Blindversuch verbraucht (theor. $b = 0$). $A\text{-Zahl} = a - b$.

γ) B-Zahl. 200 ccm des ersten Filtrats werden in einem 300-ccm-Erlenmeyerkolben mit 0,5-n H_2SO_4 gegen Phenolphthalein neutralisiert, mit Wasser auf 250 ccm aufgefüllt und bei 20° mit 2 g festem Silbersulfat unter Umschütteln portionsweise versetzt, worauf der Kolben verschlossen noch einige Zeit geschüttelt wird. Man

stellt den Kolben 5 min in ein Wasserbad von 20° und filtriert. Silberbutyrat bleibt in Lösung, die Salze der höhermolekularen Fettsäuren werden ausgefällt. 200 ccm dieses Filtrats werden nach Zugabe von 50 ccm verdünnter Schwefelsäure (26 ccm konz. H_2SO_4 im Liter) und einiger Bimssteinstückchen nach Reichert-Meißl-Polenske (s. S. 759) destilliert. Die Destillation wird in einem 500-ccm-Kolben ausgeführt, es werden genau 200 ccm abdestilliert und mit 0,1-n Natronlauge gegen Phenolphthalein neutralisiert. Die Blindprobe wird entsprechend behandelt.

Berechnung: c = ccm 0,1-n NaOH, im Versuch verbraucht; d = dgl. im Blindversuch verbraucht (theor. $d = 0$). B-Zahl = $c - d$.

Die Prozentgehalte an Butter und Cocosfett lassen sich aus den A- und B-Zahlen mit Hilfe des Diagramms (Abb. 197) berechnen. Enthält das Gemisch kein Cocosfett, sondern Palmkornfett, so ergibt sich der Gehalt an diesem durch Multiplikation des scheinbaren Cocosfettgehalts mit 1,695.

Alle Werte werden auf volle Prozente abgerundet. Versuchsfehler $\pm 0,5\%$.

Zur Bestimmung niederer, zum Teil flüchtiger und wasserlöslicher Fettsäuren wurden noch als Kennzahlen vorgeschlagen die Caprylsäure- und Caprinsäurezahl¹, die Laurinsäurezahl², die Kirschnerzahl³, die Silberzahl⁴, die Magnesiumzahl⁵, die Äthylesterzahl⁶ u. a. m.

g) Vakuumdestillationszahl nach Kronstein⁷.

Beim Destillieren fetter Öle im Vakuum hört bei einem für die verschiedenen Gruppen von Ölen ziemlich charakteristischen Punkt die Destillation unter Gelatinieren und Unlöslichwerden des elastisch-zähen Rückstandes auf, nachdem schon vorher der Rückstand dicker und zäher geworden war. Wie beim Ricinusöl der Rückstand polymerisierte Undecylensäure enthält⁸, so dürfte auch bei den übrigen Ölen der kautschukartige, in den gewöhnlichen Öllösungsmitteln nahezu unlösliche Destillationsrückstand Polymerisationsprodukte der ursprünglichen bzw. durch Abbau aus den Fettsäuren des Öles entstandenen ungesättigten Säuren enthalten. Das gleiche dürfte für Fettsäure-anhydride gelten, welche sich den Glyceriden analog verhalten⁹.

Als Destillationszahl bezeichnet man die Prozentmenge Destillat, welche beim Destillieren des Öles im Vakuum im Englerkölbchen bis zum Aufhören der Destillatbildung und bis zum Entstehen des gallertartigen Rückstandes überdestilliert. Sie steigt im allgemeinen mit sinkender Jodzahl; Holzöl, das beim Erhitzen besonders leicht gelatinisiert (vgl. S. 738), liefert überhaupt kein Destillat. Die Differenz der Destillationszahl gegen 100 (entsprechend der Menge von Rückstand + Verlust) beträgt etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{2}{3}$ der Jodzahl.

¹ Jensen: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 10, 265 (1905); Dons: ebenda 14, 333 (1907); Großfeld: Ztschr. Unters. Lebensmittel 55, 354 (1928).

² Großfeld: Ztschr. Unters. Lebensmittel 55, 529 (1928).

³ Kirschner: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 9, 65 (1905).

⁴ Wijsman u. Reijst: ebenda 11, 267 (1906).

⁵ Ewers: ebenda 19, 529 (1910).

⁶ Hanuš: ebenda 13, 19 (1907); 15, 577 (1908); 20, 745 (1910).

⁷ A. Kronstein: Ber. 49, 722 (1916); s. auch W. Fahrion: ebenda 49, 1194 (1916); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 25, 51 (1918).

⁸ Bussy u. Lecanu: Ann. Chim. 30, 5 (1825); 34, 57 (1827); Krafft u. Brunner: Ber. 19, 2224 (1886).

⁹ Holde u. Tacke: Chem.-Ztg. 45, 954 (1921),

h) Halogenadditionszahlen¹. α) Jodzahl.

Die Jodzahl (JZ.) gibt an, wieviel Prozent Halogen, berechnet als Jod, eine Substanz unter bestimmten Bedingungen addiert, sie dient also zur Charakterisierung bzw. quantitativen Bestimmung ungesättigter Verbindungen. Theoretisch ist das Ziel der Jodzahlbestimmung die völlige Absättigung aller vorhandenen Doppelbindungen, ohne daß gleichzeitig Substitution eintritt; da dieses Ziel aber bei den zahlreichen, hierzu ausgearbeiteten Methoden nicht in allen Fällen erreicht wird (s. u.) und die Methoden teilweise voneinander verschiedene Werte ergeben, so erfordert die Angabe der Jodzahl stets auch diejenige der benutzten Bestimmungsmethode.

Von allen Kennzahlen der Fette bzw. Fettsäuren zeigt die Jodzahl die größten Unterschiede bei verschiedenen Stoffen (von 0 bei gesättigten Säuren bis 273 bei Linolensäure, 384 bei Clupanodonsäure), sie ist daher eines der wichtigsten Reinheitskriterien für Fette und Fettsäuren und bildet zugleich die Grundlage zu einer annähernden systematischen Einteilung der pflanzlichen Öle in nichttrocknende (Jodzahl < 95), schwachtrocknende (zwischen 95 und etwa 130) und trocknende (Jodzahl > 130).

Außer von der Art des Fettes ist die Jodzahl auch von der Gewinnungsart (Pressung, kalte oder warme Extraktion), sowie vom Alter des Fettes abhängig, da die Jodzahlen ungesättigter Fette oder Fettsäuren bei längerer Aufbewahrung, insbesondere bei Luftzutritt, durch Polymerisation bzw. Oxydation sinken. Über den Einfluß klimatischer Bedingungen auf die Höhe der Jodzahl pflanzlicher trocknender Öle s. S. 685. Bei tierischen Fetten können die Fütterungsverhältnisse, der Ernährungszustand sowie etwaige Erkrankungen des Tieres die Höhe der Jodzahl beeinflussen².

Bei chemischen Individuen (z. B. ungesättigten Fettsäuren) läßt sich aus dem Mol.-Gew. (M) und der Zahl der Doppelbindungen (n) die Jodzahl theoretisch zu

$$JZ. = 25\,384\,n/M$$

berechnen. Bei Gemischen verschiedener Stoffe ist die Jodzahl naturgemäß proportional der Menge und Jodzahl der Komponenten; enthält die Mischung also a_1 , a_2 , a_3 usw. Gew.-% einzelner Bestandteile mit den Jodzahlen JZ_1 , JZ_2 , JZ_3 usw., so wird die Jodzahl des Gemisches

$$JZ_m = (a_1 JZ_1 + a_2 JZ_2 + a_3 JZ_3 + \dots)/100.$$

Bei Gemischen aus nur zwei Komponenten mit bekannten Jodzahlen JZ_1 und JZ_2 lassen sich dementsprechend aus der JZ_m des Gemisches die Prozentmengen a_1 und a_2 der Komponenten folgendermaßen berechnen:

$$a_1 = 100(JZ_m - JZ_2)/(JZ_1 - JZ_2),$$

$$a_2 = 100(JZ_1 - JZ_m)/(JZ_1 - JZ_2).$$

In Verbindung mit der Rhodanzahl (s. S. 775) kann diese indirekte Berechnung auf Gemische von drei Komponenten ausgedehnt werden. Über die sog. innere Jodzahl vgl. S. 713.

¹ Neubearbeitet unter Mitbenutzung eines von H. P. Kaufmann, Münster, verfaßten und freundlichst zur Verfügung gestellten Kapitels im Handbuch der Pflanzenanalyse von Klein. Berlin: Julius Springer 1932.

² E. Seel: Chem.-Ztg. 47, 741 (1923).

Methodisches zur Jodzahlbestimmung.

An Stelle von Jod selbst, das zu träge reagiert und nur unvollständig addiert wird, benutzt man andere Halogene bzw. ihre Verbindungen miteinander (JCl, JBr), rechnet aber zur besseren Vergleichbarkeit der nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte die aufgenommene Halogenmenge stets auf % Jod um.

Die wichtigste Aufgabe, an sämtliche mehrfachen Bindungen der ungesättigten Bestandteile eines Fettes ohne gleichzeitige Substitution Halogene zu addieren, muß durch passende Regelung der Aktivität des Halogens gelöst werden¹. Diese Aktivität ist außer von der Natur des Halogens selbst abhängig von:

1. Konzentration und Dauer der Einwirkung. 2. Art der verwandten Lösungsmittel. 3. Temperatur. 4. Lichtwirkung. 5. Gegenwart von Fremdstoffen.

Demgegenüber verlangt die Praxis neben gut reproduzierbaren und möglichst der reinen Addition entsprechenden Werten:

1. Anwendung einer maßanalytischen Methode.
2. Titerbeständige und leicht pipettierbare Lösungen (geringe Flüchtigkeit des Halogens und der Lösungsmittel).
3. Einfachheit der Bestimmung auf Grund leichtverständlicher Reaktionen.
4. Möglichst kurze Dauer der Analyse und weitgehende Unabhängigkeit von der Konzentration des Halogens, da ja im voraus die Jodzahl häufig auch der Größenordnung nach nicht bekannt ist.
5. Unabhängigkeit von Schwankungen der Zimmertemperatur und des Tageslichtes.
6. Vermeidung kostspieliger Reagentien.

Diese Forderungen werden zwar bei denjenigen Fetten bzw. ungesättigten Fettsäuren, welche nur 1 oder 2 nicht konjugierte, von der Carboxylgruppe genügend weit entfernte Doppelbindungen enthalten, wie Ölsäure, Linolensäure, Erucasäure usw. (s. S. 626), durch die meisten Methoden erfüllt, in anderen Fällen ergeben sich jedoch durch die besondere Reaktionsträgheit bestimmter Doppelbindungen oder auch durch besonders große Neigung zur Substitution oder anderen Nebenreaktionen hervorgerufene Schwierigkeiten². Z. B. gibt die 2,3-Ölsäure $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ mit dem Hübl-Reagens nur Jodzahlen 3–18 statt 90³, die Crotonsäure $\text{CH}_3\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COOH}$ nur Jodzahlen 4,3–17,4 statt theoretisch 295. Ferner werden von den drei konjugierten Doppelbindungen der Elaeostearinsäure bei den meisten Methoden nur 2 abgesättigt, die dritte nur bei bestimmten Methoden und nur bei sehr lange dauernder Halogeneinwirkung (Wijssche JCl-Lösung⁴), bzw. unter Einfluß des ultravioletten Lichts Br in CCl_4^* . Andererseits verbraucht die Elaeostearinsäure bei genügend langer Einwirkungsdauer mehr als die theoretisch berechnete Menge JBr-Lösung, spaltet aber den größten Teil des Halogens spontan wieder ab⁵. Unvollständig ist die

¹ Über die gesonderte Bestimmung des substituierten neben dem addierten Halogen s. S. 772.

² In solchen Fällen ist die Hydrierzahl ein geeignetes Mittel zur Analyse der Doppelbindungen (s. S. 779).

³ Wijssche Lösung gibt nach van Loon: Diss. Delft 1929, S. 35, bei genügendem Überschuß und 7tägiger Einwirkung die theoretische Jodzahl 90.

⁴ Böesekon u. Gelber: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 158 (1927).

* Kaufmann: Ber. **59**, 1390 (1926).

⁵ Holde, Bleyberg u. Aziz: Farben-Ztg. **33**, 2480, 3141 (1928).

Absättigung durch Halogen stets, wenn die Doppelbindungen der Carboxylgruppe¹ (s. o.) oder anderen negativen Gruppen (z. B. der bei Fetten allerdings nicht in Betracht kommenden Phenylgruppe²) benachbart sind.

Cholesterin und Phytosterin, welche eine Doppelbindung in einem Ring enthalten (s. S. 635/36), nehmen bei manchen Verfahren viel zu kleine (z. B. Cholesterin nach Hübl-Waller nur Jodzahl 29,4 statt 65,7), bei anderen wiederum zu große (nach Wijs 135, also rund das Doppelte der Theorie) oder mit der Einwirkungsdauer stetig steigende, den theoretischen Wert überschreitende Halogenmengen auf (nach Hübl bei Cholesterin in 2 h bis 3 Wochen Jodzahl 73—80, bei Phytosterin nach 3—22 h 41—76³).

Die Säuren mit dreifacher Bindung [die natürlich vorkommende Taririnsäure⁴ (6,7-Octadecinsäure), sowie die nur synthetisch erhaltenen, Stearolsäure⁵ und Behenolsäure⁶] addieren leicht nur 1 Mol Brom unter Beibehaltung einer Doppelbindung, die erst unter Einwirkung des Sonnenlichts oder bei Erwärmung gleichfalls durch Brom abgesättigt werden kann.

Kolophonium (Abietinsäure) gibt nur nach v. Hübl bei 2std. Einwirkung ungefähr mit dem für 2 Doppelbindungen (bzw. 1 Doppel- und 1 Brückenbindung) berechneten Wert (168) übereinstimmende, bei längerer Einwirkung nicht mehr wesentlich steigende Resultate (160—170)⁷. Wijs'sche JCl-Lösung und Bromlösung nach McIlhiney geben infolge Substitution viel zu hohe Jodzahlen⁸.

Wenn auch Konstitutionseinflüsse bei der Jodzahlbestimmung nicht völlig ausgeschaltet werden können, so ist doch bei der Wahl des Halogenierungsmittels auf möglichst weitgehende Unabhängigkeit von diesen Einflüssen zu achten:

Chlor ist als Gas schwer zu handhaben, seine Lösungen sind infolge Entweichens des Gases nicht titerbeständig, und die Gefahr von Substitutionsreaktionen ist besonders groß.

Brom in unverdünntem Zustande reagiert mit ungesättigten Fetten und Fettsäuren sehr stürmisch unter gleichzeitiger HBr-Entwicklung (Substitution). Durch geeignete Verdünnung sowohl des Broms wie der Fette kann die Reaktion jedoch so weit gemäßigt werden, daß lediglich Addition des Halogens an die Doppelbindungen stattfindet.

Ein auf Einwirkung von Bromdämpfen auf das in dünner Schicht auf Glasplatten ausgebreitete Öl und gravimetrischer Bestimmung der von diesem aufgenommenen Brommenge beruhendes Verfahren⁹ ergab bei Lichtabschluß mit

¹ Ponzio u. Gastaldi: Gazz. chim. Ital. **42**, 92 (1912); C. **1912**, II, 1154; Eckert u. Haller: Monatsh. Chem. **34**, 1815 (1913).

² C. Liebermann u. H. Sachse: Ber. **24**, 4117 (1891); mit naszierendem Brom nach Winkler (S. 772) wurden allerdings — im Gegensatz zu den Methoden von Hübl, Waller und Wijs — auch bei Croton-, Tiglin- und Zimtsäure nahezu theoretische Jodzahlen erhalten. Weiser u. Donath: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **28**, 65 (1914); Dubovitz: Chem.-Ztg. **39**, 744 (1915); Arnold: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **31**, 382 (1916).

³ Marcusson: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **25**, 128 (1907); P. Werner: Diss. Techn. Hochsch. Berlin 1911; Holde u. Werner: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 185 (1922); Lewkowitsch: Ber. **25**, 66 (1892), erhielt nach Hübl bei Cholesterin die nahezu richtigen Werte 67,3—68,1.

⁴ Arnaud: Compt. rend. Acad. Sciences **114**, 80 (1892); Bull. Soc. chim. France [3] **7**, 234 (1892).

⁵ Overbeck: Liebigs Ann. **140**, 56 (1866).

⁶ Haussknecht: ebenda **143**, 44 (1867).

⁷ Smetham u. Dodd: Journ. Soc. chem. Ind. **19**, 101 (1900).

⁸ Grün u. Janko: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **26**, 20, 35, 53 (1919); McIlhiney: Journ. Amer. chem. Soc. **16**, 275 (1894); **24**, 1109 (1902).

⁹ P. Becker: Ztschr. angew. Chem. **36**, 539 (1923).

den Hübl-Jodzahlen¹ übereinstimmende, im Tages-, besonders im direkten Sonnenlicht dagegen zu hohe Werte²; in die fettanalytische Praxis hat sich das Verfahren nicht eingeführt.

Bei Verwendung von gelöstem Brom ist die Art des Lösungsmittels sowohl für die Haltbarkeit der Lösung als auch für die Aktivität des Halogens und ihre Abhängigkeit von den oben genannten Faktoren wesentlich³. Für die Zwecke der Fettanalyse wurden Lösungen von Brom in CCl_4 , CHCl_3 , CS_2 , Eisessig und anderen Lösungsmitteln vorgeschlagen. K. W. Rosenmund und W. Kuhnhen⁴ verwenden Lösungen von Pyridinsulfat-Dibromid in Eisessig, H. P. Kaufmann⁵ eine Lösung von Brom in mit NaBr gesättigtem Methylalkohol. Die letztgenannte Methode hat sich sowohl hinsichtlich der Herstellung und Handhabung der Lösung wie auch in den erzielten Resultaten (bei höchstens 2std. Einwirkung Übereinstimmung mit den theoretisch berechneten bzw. nach Hanuš ermittelten Werten) sehr gut bewährt⁶.

Zur Vermeidung der bei fertigen Bromlösungen leicht eintretenden Titeränderungen wurde bereits bei den ältesten Verfahren naszierendes Brom in Gestalt der absolut titerbeständigen (auch zur Prüfung von Benzol und Terpeninöl benutzten, s. S. 577 u. 603) Kaliumbromid-bromatgemische verwendet, aus welchen erst bei der Jodzahlbestimmung selbst durch Zusatz von konz. HCl Brom in Freiheit gesetzt wird (Methode Winkler⁷ und des D.A.B. 6).

Jod selbst reagiert, wie oben erwähnt, unter den üblichen Bedingungen äußerst träge. Dies gilt jedoch, wie Margosches⁸ zeigte, nur für die violetten Jodlösungen (in CS_2 , in CHCl_3 u. dgl.), während aus den braunen Lösungen (in Alkohol, Essigsäure und Wasser) erhebliche Mengen Halogen von ungesättigten Fetten aufgenommen werden. In diesem Falle reagiert nämlich nach Margosches nicht das Jod selbst, sondern die durch Hydrolyse daraus nach der Gleichung: $\text{J}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{JOH} + \text{HJ}$ entstehende unterjodige Säure. Dieser Reaktionsverlauf wurde sowohl durch den Nachweis der Bildung der berechneten Menge freier Säure (im Gegensatz zu den violetten Lösungen, die bei den Jodierungsversuchen praktisch neutral bleiben) wie durch die Isolierung der bei der Einwirkung verdünnt-alkoholischer Jodlösung auf die Säuren entstandenen JOH-Additionsprodukte von Öl-, Eruca- und Linolsäure⁹ bewiesen. Die von Margosches und seinen Mitarbeitern auf dieser Grundlage ausgearbeitete „Jodzahl-Schnellmethode“ (s. S. 771) lieferte bei 5 min Einwirkungsdauer mit der Hübl-Methode übereinstimmende Werte; sie ist auch zur Bestimmung der Jodzahl von Alkaliseifen ungesättigter Fett- und Harzsäuren brauchbar. Bei längerer Einwirkungsdauer ergibt die Margosches-Methode unausgesetzt steigende Werte; den nach 24 h erhaltenen Zahlen spricht Margosches¹⁰ eine gewisse Bedeutung für die Charakterisierung verschiedener Öle zu (sog. „Überjodzahl“). Bei Mineralölen versagen

¹ Aus historischen Gründen werden bei Erprobung neuer Jodzahlmethoden, soweit sie nicht an chemischen Individuen geprüft werden können, gewöhnlich die Hübl-Jodzahlen (S. 771) als Normen zugrunde gelegt.

² Th. Sabalitschka: Pharmaz. Ztg. **69**, 425, 742 (1924); über weitere Nachprüfungen der Methode s. H. Ostermann: ebenda **69**, 663 (1924), über ein ähnliches, als Mikromethode ausgebildetes Verfahren s. Toms: Analyst **53**, 69 (1928).

³ H. P. Kaufmann u. E. Hansen-Schmidt: Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **263**, 32 (1928).

⁴ K. W. Rosenmund u. W. Kuhnhen: Ber. **56**, 1262, 2042 (1922).

⁵ H. P. Kaufmann u. Kormann: Ztschr. Unters. Lebensmittel **51**, 3 (1926).

⁶ K. H. Bauer u. P. Manicke: Pharmaz. Zentralhalle **68**, 241 (1927); S. Juschekewitsch: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 385 (1929).

⁷ Winkler: Pharmacopoeia Hungarica **3**, 11 (1909).

⁸ Margosches u. Mitarb.: Ztschr. angew. Chem. **37**, 334, 982 (1924); Ber. **58**, 794 (1925); **59**, 375 (1926); **60**, 990 (1927); Margosches: Die Jodzahl Schnellmethode und die Überjodzahl der Fette, unter Mitwirkung von L. Friedmann u. L. Herrmann-Wolf. Stuttgart: F. Enke 1927. Wässrige Halogenlösungen (JCl) wurden für die Jodzahlbestimmung zuerst von C. Aschmann: Chem.-Ztg. **22**, 59, 71 (1898), vorgeschlagen.

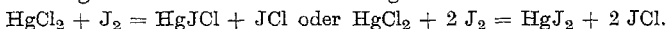
⁹ Holde u. Gorgas: Ber. **58**, 1071 (1925).

¹⁰ B. M. Margosches, L. Friedmann u. W. Tschörner: ebenda **58**, 794 (1925); vgl. auch Fußn. 8.

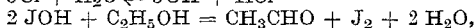
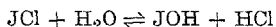
die meisten anderen Verfahren, mit Ausnahme des bei größerem Halogenüberschuß und längerer Einwirkungsdauer anscheinend doch gewisse Grenzwerte gebenden Hübischen, fast vollkommen, weil bei fortgesetzter Halogeneinwirkung durch Substitution ständig steigende, keinen Grenzwert erreichende Jodzahlen erhalten werden¹. Die Schnellmethode von Margosches ist aber in einer von Galle und Böhm² angegebenen Modifikation (S. 208) auch bei Mineralölen mit Erfolg verwendbar.

Nach van der Steur³ führt die Reaktion zwischen ungesättigten Fetten bzw. Fettsäuren und Jodlösungen in CCl_4 zu einem von der Temperatur abhängigen Gleichgewicht. Bei Berechnung der Gleichgewichtskonstanten bei 0° ergab sich eine Konstanz nur bei reiner Öl-, Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure. Alle anderen untersuchten (nicht einheitlichen) Fette und Fettsäuren zeigten bei der Berechnung keine Konstanz, sondern eine stetige Veränderlichkeit der „Konstante“, so daß das Verhalten ungesättigter Säuren gegenüber Jod- CCl_4 -Lösungen zu ihrer Reinheitsprüfung dienen kann. Von den stereoisomeren Säuren addieren die Elaidin-formen (Elaidin- und Brassidinsäure) so viel weniger Jod als Ölsäure bzw. Eruca-säure, daß durch Berechnung der Gleichgewichtskonstante die isomeren Säuren nebeneinander in Gemischen quantitativ bestimmt werden können. Bei Verwendung von Benzol als Lösungsmittel fand van der Steur prinzipiell gleiche Verhältnisse, nur ist die Aktivität des Jods in diesem Fall viel geringer als in Tetrachlorkohlenstoff.

Chlorjod. Die 1884 von v. Hübl⁴ eingeführte Jodzahlbestimmung mittels alkoholischer Jod-Quecksilberchloridlösung, durch welche diese Kennzahl allgemein in Aufnahme kam, beruhte, wie v. Hübl schon annahm und Ephraim⁵ nachwies, auf der Bildung von JCl nach den Gleichungen:



Wegen der Zersetzlichkeit dieser Lösung, welche durch hydrolytische Spaltung des JCl durch das im Alkohol enthaltene Wasser und weitere Reaktion der entstandenen unterjodigen Säure mit Alkohol hervorgerufen wird:



muß die Hübl-Lösung immer erst 48 h vor Gebrauch aus den Komponenten gemischt werden (S. 771). Durch Zusatz starker Salzsäure nach Waller⁶ wird die Hydrolyse des JCl zurückgedrängt, so daß die Wallersche Lösung haltbarer ist als die Hübische, sie gibt aber mitunter infolge teilweiser Addition von HCl an die Doppelbindungen zu niedrige Jodzahlen⁷.

Die Hübl-Lösung erfordert bei 2std. Reaktionsdauer bei trocknenden Ölen 75% Überschuß an Halogen, berechnet auf die im ganzen benutzte Halogenmenge⁸. Bei nichttrocknenden Ölen kann dieser Überschuß wesentlich geringer sein.

Einen großen Fortschritt brachte die Verwendung einer fertigen, 0,2-normalen Lösung von JCl in Eisessig nach Wijs⁹ (Herstellung s. S. 771), weil in dieser keine

¹ L. Schmidt-Nielsen, A. W. Owe u. K. Haug: Die Bestimmung der Jodzahl II: Vergleichende Untersuchung über die Bestimmung der Jodzahl der Mineralöle; III: dgl. über die Säurebildung bei derv. Hübischen Methode. Kristiania 1925. Vgl. auch Marcusson: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **25**, 128 (1907); W. Röderer: Ztschr. angew. Chem. **33**, 235 (1920); Waterman u. Perquin: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **40**, 677 (1921); Holde: Chem. Umschau Fette, Öle, Wache, Harze **29**, 253 (1922).

² Galle u. Böhm: Erdöl u. Teer **8**, 76, 91 (1932). Bei Asphalt versagte auch die Gallésche Methode, indem zunächst Substitution, dann auf Wasserzusatz wieder HJ-Abspaltung eintrat (vgl. S. 454).

³ van der Steur: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 278, 397, 409, 419 (1927).

⁴ v. Hübl: Dinglers polytechn. Journ. **253**, 281 (1884).

⁵ Ephraim: Ztschr. angew. Chem. **18**, 254 (1905).

⁶ Waller: Chem.-Ztg. **19**, 1786, 1831 (1895).

⁷ Meigen u. Winogradoff: Ztschr. angew. Chem. **27**, 241 (1914); Marcusson: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **25**, 128 (1907).

⁸ Holde: ebenda **9**, 81 (1891); **10**, 163 (1892).

⁹ Wijs: Ber. **31**, 750 (1898); Analyst **54**, 12 (1929); C. **1929**, I, 1403. Die Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel wurde zuerst von Henriques: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **5**, 120 (1898), vorgeschlagen.

Hydrolyse und besonders keine Oxydation des Lösungsmittels (im Gegensatz zu Alkohol) eintritt und die Lösung daher sehr haltbar ist. Das Verfahren ist in dem für den Ölhandel wichtigsten außerdeutschen Ländern (z. B. England, Holland, USA.) maßgebend. Die erforderliche Einwirkungsdauer beträgt bei Fetten mit Jodzahl < 100 nur $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ h, bei höherer Jodzahl — abgesehen von Elaeostearinsäure (s. o.) — 1—2 h. Die erhaltenen Werte sind bei Fetten zuverlässig, besonders wenn die Lösung etwa überschüssiges Jod (etwa 2%) enthält. In bestimmten Fällen, z. B. bei hydroaromatischen Verbindungen und bei Harzsäuren, tritt jedoch Substitution, nach Grün und Janko¹ vielleicht auch Aufspaltung von Brückenbindungen ein. Bei Cholesterin und Phytosterin gibt Wijsse Lösung, wie erwähnt, viel zu hohe Werte².

Daß aus Wijscher Lösung (ebenso wie aus derjenigen von Hübl) JCl von den Fetten addiert wird, wurde durch präparative Aufarbeitung der Reaktionsprodukte wiederholt festgestellt³. Indessen nahm die Elaeostearinsäure bei vollständiger Absättigung (s. o.) nicht je 3 Cl- und J-Atome, sondern 5 Cl-Atome und nur 1 J-Atom auf. Dies geschieht nach Böeseken und Gelber⁴ bei konjugierten Doppelbindungen (wie sie in der Elaeosterinsäure vorliegen) nach dem Schema $C:C \cdot C:C + 2 ClJ \rightarrow CCl \cdot C:C \cdot CCl + J_2$; das JCl-Molekül wird also gewissermaßen in Chlor und Jod gespalten⁵ und zuerst nur das aktivere Chlor addiert. Weiterhin wird dann Chlorjod im ganzen angelagert: $CCl \cdot C:C \cdot CCl + JCl \rightarrow CCl \cdot CCl \cdot CJ \cdot CCl$. Die Annahme von Wijs, daß aus der Chlorjodlösung durch Hydrolyse unterjodige Säure entstände und diese an die Doppelbindungen addiert würde, wurde von Ingle durch die präparative Darstellung der Reaktionsprodukte (s. o.) widerlegt.

Bromjod. Analog dem Chlorjodverfahren von Wijs ist das Bromjodverfahren von Hanuš⁶, bei welchem durch $\frac{1}{4}$ —1 std. Einwirkung einer 0,2-n Lösung von JBr in Eisessig auf das in Chloroform gelöste Fett bei allen normalen Fetten bzw. Fettsäuren quantitative Absättigung der Doppelbindungen (ohne Substitution) erzielt wird. (Ausnahmen sind auch hier wieder Elaeostearinsäure und Cholesterin.) Das Verfahren, welches sowohl durch Versuche an chemisch reinen ungesättigten Fettsäuren wie auch durch präparative Isolierung der JBr-Anlagerungsprodukte⁷ geprüft wurde, ist als deutsche Einheitsmethode (Wizöff) anerkannt. Die Herstellung der Lösung ist einfacher als die der Wijs-Lösung, da JBr käuflich ist und nur in Eisessig gelöst zu werden braucht.

Wenig beachtet wurde bisher die große Bedeutung, die die Qualität des Eisessigs hat. Wasserhaltiger Eisessig läßt bei Fetten hoher Jodzahl viel schneller den Endwert erreichen als Eisessig von 100%. Erstere Lösungen sind aber weniger titerbeständig. Bei Elaeostearinsäure zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Hanuš-Jodzahl vom Wassergehalt des Eisessigs, Art der Bereitung der Bromjodlösung, Reaktionsdauer und Belichtung⁸.

Fehlerquellen der Jodzahlbestimmung. Die wahre Jodzahl. Die wichtigste Fehlerquelle, die Substitution, ist insbesondere bei Benutzung von CCl_4 als Lösungsmittel, von der Belichtung stark abhängig. Bei natürlichen Fetten spielt auch — was bisher nicht immer genügend beachtet wurde — die Substitution des Unverseifbaren eine große Rolle. Schwankungen von 1—2 Einheiten bei Anwendung verschiedener Methoden bei dem gleichen Fett beobachtet, sind häufig auf diese Fehlerquelle zurückzuführen, die aber bei Fetten mit hohem Gehalt an Unverseifbarem, z. B. Haifischleberölen, auch ganz erhebliche Unterschiede hervorrufen kann. Auch freies Glycerin kann durch Oxydation Halogen verbrauchen.

1. Janko: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **26**, 20, 35 (1919).

² Holde u. Werner: Chem.-Ztg. **46**, 551 (1922).

³ Henriques u. Künne (beim Mkanifett): Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **6**, 91 (1899); s. auch R. Hoise: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamt **1896**, 540; **1897**, 306 und Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **6**, 91 (1899); Ingle: Journ. Soc. chem. Ind. **21**, 587 (1902); **23**, 422 (1904); Böeseken u. Gelber: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **46**, 158 (1927).

⁴ Böeseken u. Gelber: l. c. ⁵ Vgl. auch Meigen u. Winogradoff: l. c.

⁶ Hanuš: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **4**, 913 (1901).

⁷ Holde u. Gorgas: l. c.

⁸ Holde, Bleyberg u. Aziz: Farben-Ztg. **33**, 2480, 3141 (1928).

Falsche Jodzahlen können auch durch Wiederabspaltung von Halogen bzw. Halogenwasserstoffsäure (von Böeseken als „Zurücklaufen“ der Jodzahl bezeichnet) verursacht werden. Letztere kann besonders als Folgereaktion bei den zur Durchführung der Jodzahlbestimmung erforderlichen Operationen (Zusatz von Wasser, KJ- und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung), z. B. durch Austausch von J gegen OH eintreten, wie sich bei den erwähnten Arbeiten von Holde, Bleyberg und Aziz über die Jodzahl der Elaeostearinsäure zeigte. Die nachträgliche Abspaltung von Halogenwasserstoff bildet eine besondere Fehlerquelle derjenigen Verfahren, bei welchen die sog. „wahre“, d. h. auf wirklicher Addition an Doppelbindungen beruhende Jodzahl durch Bestimmung der durch etwaige Substitutionsreaktionen gemäß $\text{RH} + \text{Hal}_2 \rightarrow \text{RHal} + \text{HHal}$ entstandenen freien Halogenwasserstoffsäure HHal ermittelt werden soll¹.

In einer sehr eingehenden vergleichenden Prüfung der Verfahren von v. Hübl, Waller, Wijs, Hanuš und Winkler, bei welcher die Einflüsse der Einwirkungs- und des Halogenüberschusses, zum Teil auch diejenigen der Zusammensetzung der Halogenlösung und der Belichtung, in etwa 3000 Einzelversuchen studiert wurden, stellen S. Schmidt-Nielsen und A. W. Owe² fest, daß von den genannten Verfahren nur dasjenige von v. Hübl bei Anwendung einer besonderen, von den Autoren angegebenen Formel konstante Werte ergibt. Bei den anderen Verfahren sind die Resultate von Halogenüberschuß oder Einwirkungs- oder beiden Faktoren zugleich sehr stark abhängig; so gibt die Hanuš-Lösung je nach dem Halogenüberschuß gegenüber v. Hübl zu niedrige, richtige oder zu hohe, die Wijs-Lösung stets zu hohe, die Waller-Methode stets zu niedrige Werte; bei vergrößerter Einwirkungs- oder Einwirkungs- und Halogenüberschuß steigen die Zahlen sowohl bei Wijs wie bei Waller ständig an, während sie bei Hanuš verhältnismäßig schnell einen Grenzwert erreichen. Die Winklersche Methode gibt infolge Substitution, Bromverlusts und Lichtempfindlichkeit (Titerrückgang) nur ganz unsichere Werte.

Eine geringe Steigerung der Jodzahl (Wijs und Hanuš) stellten Stewart und Banerjea³ fest, wenn die Reaktionstemperatur von $+2^\circ$ auf $+35^\circ$ (die im indischen Laboratorium herrschende Durchschnittstemperatur) gesteigert wurde.

Bestimmungsweise.

Prinzipiell gleichmäßig wird bei den meisten Verfahren der Halogenadditionsbestimmung, auch bei der Bestimmung der Rhodanzahl, folgendermaßen gearbeitet:

Eine genau gewogene Fettmenge (0,1–1 g, um so weniger, je größer die erwartete Jodzahl ist) wird in einem „Jodkolben“⁴ (200-cm-Erlenmeyerkolben mit gut eingeschliffenem Stopfen) in 10 ccm eines indifferenten Lösungsmittels (CHCl_3 , CCl_4 u. dgl.) gelöst und mit einem genügenden Überschuß des jeweils vorgeschriebenen Halogenierungsmittels versetzt. Nach genügend langer Einwirkung, welche bei manchen Verfahren im Dunkeln stattfinden muß, wird der Halogenüberschuß durch Zusatz von wässriger KJ-Lösung (unter Abspülen des Schliffes und Stopfens) zu freiem Jod umgesetzt und dieses mit 0,1-n Na-Thiosulfat (Stärkelösung als Indicator) titriert. Der Titer der zugesetzten Halogenlösung wird durch einen gleichzeitig angesetzten Blindversuch ermittelt. Beträgt die Einwaage e g Substanz, der Thiosulfatverbrauch im Blindversuch a ccm, im Hauptversuch b ccm, so berechnet sich die Jodzahl zu

$$\text{Jodzahl} = 1,2692 (a-b)/e.$$

¹ S. auch Verfahren v. Mc Ilhiney, Meigen u. Winogradoff, Holde, Bleyberg und Aziz, S. 772/73.

² S. Schmidt-Nielsen u. A. W. Owe: Videnskapsselskapets Skrifter I. Mat.-Naturv. Klasse, 1923. Nr. 15 (Kristiania).

³ Stewart u. Banerjea: Indian Journ. med. Res. 15, 687 (1928).

⁴ Oder einer farblosen Flasche mit gut eingeschliffenen Stopfen.

Besondere Vorschriften für die einzelnen Methoden:

1. Hanuš-Methode (Deutsche Einheitsmethode, Wizöf). Halogenlösung: 10 g käufliches JBr in 500 ccm Eisessig (etwa 0,2-n). Einwaage etwa 25,4 JZ. g oder bei Jodzahl $> 120 = 0,1-0,2$ g, bei Jodzahl 60—120 $= 0,2-0,4$ g, bei Jodzahl $< 60 = 0,4-0,8$ g. Lösungsmittel 10 ccm CHCl_3 . 25 ccm JBr-Lösung $\frac{1}{4}$ h, bei Jodzahl > 120 etwa $\frac{3}{4}$ h einwirken lassen, 15 ccm 10%ige KJ-Lösung und 50 ccm H_2O zusetzen, mit 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titrieren. Berechnung wie oben.

2. Brommethode von Kaufmann (2. deutsche Einheitsmethode, Wizöf). Halogenlösung: Methanol (technisch, über CaO destilliert, oder reine Markenware) bei Zimmertemperatur mit bei 130° getrocknetem NaBr sättigen (etwa 12—15% NaBr), vom Ungelösten dekantieren, zu je 1 l der klaren Lösung 5,2 ccm Brom („zur Analyse“) aus einer Bürette mit Glasstopfen zugeben. (Das Brom wird anscheinend zu einer Additionsverbindung $\text{NaBr}-\text{Br}_2$ gebunden¹, da die Lösung nicht nach Brom riecht und somit gut pipettierbar und titerbeständig ist.) Bei etwaigem Titerrückgang wieder Brom zusetzen. Einwaage: bei Jodzahl $< 120 = 0,1-0,2$ g, bei Jodzahl 60—120 etwa 0,2 g, bei Jodzahl 20—60 $= 0,3-0,5$ g, bei Jodzahl < 20 0,5—1,0 g. Lösungsmittel 10 ccm CHCl_3 . 25 ccm Bromlösung 30 min, bei hoher Jodzahl bis 2 h bei Zimmertemperatur (bzw. 30 min bei 40—50°) einwirken lassen, 15 ccm 10%ige KJ-Lösung zusetzen. Titration und Berechnung wie oben.

3. Wijs-Methode (Vorschrift der „Liverpool United General Produce Association Ltd.“). Halogenlösung: 7,5 g JCl_3 (käufl.) in Eisessig (mindestens 95% CH_3COOH), evtl. unter Erwärmen (Wasserbad), lösen, 8,2 g resublimiertes J unter Erwärmen zusetzen, nach Lösung mit Eisessig auf 1 l auffüllen. Lösung nach Ansetzen vor Gebrauch 24 h stehen lassen oder kurze Zeit in kochendes Wasser tauchen, worauf sie nach Abkühlen sofort gebrauchsfertig ist. Einwaage: bei hoher Jodzahl 0,15 g, bei kleinerer Jodzahl entsprechend mehr (bis 1,0 g); Lösungsmittel: 10 ccm CHCl_3 oder CCl_4 , die nicht mehr JCl verbrauchen dürfen, als 0,2 ccm 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht. 25 ccm JCl-Lösung 1 h, bei sehr hoher Jodzahl (z. B. bei Leinöl) 3 h einwirken lassen (Stopfen des Jodkolbens mit KJ-Lösung befeuchten, damit kein HCl oder JCl entweicht), 15 ccm 10%ige KJ-Lösung und 100 ccm H_2O zusetzen. Titration und Berechnung wie oben.

4. Methode von A. v. Hübl (Deutsche zollantliche Methode und Codex Austriacus). Reaktionslösungen: 25 g J, gelöst in 500 ccm reinem, 95% vol.-%igem Alkohol und 30 g HgCl_2 , gelöst in 500 ccm ebensolchen Alkohols. Die Lösungen sind mindestens 48 h vor Gebrauch zu gleichen Teilen zu mischen; 25 ccm des Gemisches sollen wenigstens 30 ccm 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechen. Einwaage bei nichttrocknenden Ölen etwa 0,3—0,5 g, bei trocknenden Ölen etwa 0,2 g, bei festen Fetten etwa 0,8 g. Lösungsmittel: 10 ccm CHCl_3 oder CCl_4 . 25 ccm Jodlösung bei Fetten und nichttrocknenden Ölen 3—4 h, bei trocknenden Ölen 18 h im Dunklen einwirken lassen, 20 ccm 10%ige KJ-Lösung und 130 ccm H_2O zusetzen. Titration und Berechnung wie oben.

5. Schnellmethode von B. M. Margosches. Jodlösung: 25,4 g Jod in 1 l 96%igem Alkohol lösen (0,2-n). Einwaage 0,10—0,15 g. Lösungsmittel 10 ccm absoluter Alkohol. Jodkolben oder Schliffflasche von 500 ccm benutzen. Öle bei Zimmertemperatur, feste Fette² unter Erwärmen auf etwa 50° (Wasserbad) lösen. Eine nach dem Erkalten auftretende Trübung (von ausgeschiedenem Fett) schadet nichts, jedoch dürfen keine Fetttropfen mehr vorhanden sein. 20 ccm Jodlösung zugeben, kurz umschütteln, 200 ccm H_2O zusetzen, umschwenken, 3—5 min lang einwirken lassen, Jodüberschuß ohne KJ-Zusatz mit 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurücktitrieren. Berechnung wie oben.

¹ H. P. Kaufmann: Ztschr. Unters. Lebensmittel 51, 5 (1926).

² In Alkohol sehr wenig lösliche Fette, z. B. Hartfette, verwandelt man nach W. Czerny: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 44, 605 (1924), in die leichtlöslichen Äthylester, indem man die Einwaage mit 1—2% HCl enthaltendem Alkohol so lange erhitzt, bis beim Erkalten keine Krystalle mehr auftreten. Die so erhaltene Lösung reagiert bei der nachfolgenden Behandlung nach dem Verfahren von Margosches quantitativ.

6. Bromatmethode von Winkler (D.A.B. 6). Halogenlösung: wässrige 0,1-n KBrO_3 -Lösung. Einwaage: bei Jodzahl 150—200 = 0,15—0,20 g, bei Jodzahl 100—150 = 0,2—0,3 g, bei Jodzahl 50—100 = 0,3—0,6 g, bei Jodzahl 20—50 = 0,6—1,0 g, bei Jodzahl < 20 = 1—2 g. Lösungsmittel: 10 ccm CCl_4 . Zur Lösung des Öles 50 ccm KBrO_3 -Lösung, 1 g grob gepulvertes KBr und 10 ccm Salzsäure (12,5% HCl) zugeben, Kolben schnell verschließen (Stopfen mit konz. Phosphorsäure abdichten), bis zur Lösung des KBr kräftig umschütteln, 2 h im Dunkeln stehen lassen, in der ersten Stunde wiederholt umschütteln. Bei sehr hoher Jodzahl (trocknende Öle und Trane) 20 h einwirken lassen. Zusatz von KJ und H_2O sowie Titration mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ können wie bei den übrigen Verfahren erfolgen, jedoch schreibt das D.A.B. 6 zur Ersparung des KJ folgende Titrationmethode vor¹:

Nach beendiger Bromeinwirkung genau 10 ccm etwa 0,5-n NaAsO_2 -Lösung zusetzen, bis zur Entfärbung umschütteln, 20 ccm rauchender Salzsäure zugeben und mit 0,1-n KBrO_3 bis zum Auftreten einer blaßgelben Färbung titrieren (bei gutem, auffallendem Tageslicht gegen einen rein weißen Hintergrund zu beobachten); bei ungünstiger Beleuchtung als Indicator 3 Tropfen 0,2%iger Indigocarminlösung zugeben, die durch das bei Beendigung der Titration freiwerdende Brom entfärbt wird. Der Blindversuch ist mit nur 25 ccm KBrO_3 -Lösung anzusetzen, im übrigen aber genau so durchzuführen. Die Berechnung der Jodzahl weicht bei dieser Arbeitsweise von den sonstigen Verfahren ab. Werden zur Titration des NaAsO_2 im Hauptversuch a ccm, im Blindversuch b ccm 0,1-n KBrO_3 verbraucht, so wird

$$\text{JZ.} = 1,2692 [(50 + a) - (25 + b)]/e = 1,2692 (25 + a - b)/e.$$

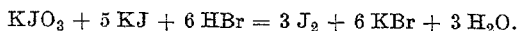
$(a - b)$ soll annähernd 0 betragen, d. h. der angewandte Halogenüberschuß soll ungefähr gleich der von dem Fett aufgenommenen Halogenmenge sein; andernfalls ist der Versuch — wenigstens bei höheren Jodzahlen — unter Verwendung entsprechender geänderter Fettmengen zu wiederholen.

Verfahren zur Bestimmung von addiertem und substituiertem (bzw. wieder abgespaltenem) Halogen nebeneinander.

1. Verfahren von Mc Ilhiney², beruht auf der jodometrischen Bestimmung der durch Substitution nach der Gleichung $\text{RH} + \text{Br}_2 = \text{RBr} + \text{HBr}$ freigesetzten Bromwasserstoffsäure bei Verwendung absolut neutraler Reagentien (Brom in CCl_4). Zur Vermeidung von Brom- bzw. HBr -Verlusten werden Jodkolben benutzt, die statt durch Stopfen durch eingeschliffene, zweimal rechtwinklig gebogene, mit einem Hahn versehene Glasrohre verschlossen sind³.

Die Substanz (0,25—1 g) wird in 10 ccm CCl_4 gelöst; dann setzt man 20 ccm einer $\frac{1}{3}$ Br-Lösung im gleichen Lösungsmittel hinzu und läßt im Dunkeln 18 h stehen. Ein Blindversuch wird in gleicher Weise angesetzt. Durch Einstellen des Gefäßes in eine Kältemischung erzeugt man nun Unterdruck, taucht den seitlichen Ansatz in destilliertes Wasser und saugt durch Öffnen des Hahnes etwa 25 ccm H_2O ein. Hierauf schließt man den Hahn, schüttelt um, setzt 20—30 ccm 10%ige jodstofffreie KJ -Lösung und 75 ccm H_2O hinzu und titriert zunächst wie gewöhnlich mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die übliche Berechnung ergibt die „scheinbare“ Jodzahl.

Zu der austitrierten Lösung (ebenso zur Blindprobe) gibt man 5 ccm 2%iger KJO_3 -Lösung, welche mit dem in der Lösung befindlichen HBr und KJ wie folgt reagiert:



Das nunmehr freigesetzte Jod wird wieder mit 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. Da jedes Mol HBr einem zur Substitution verbrauchten Mol Br_2 entspricht, während es nach vorstehender Gleichung nur 1 Atom J freimacht, so ist die bei der letzten

¹ Winkler: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **43**, 201 (1922).

² Mc Ilhiney: Journ. Amer. chem. Soc. **16**, 275 (1894); **21**, 1087 (1899); **24**, 1109 (1902).

³ Vgl. H. Meyer: Analyse und Konstitutionsermittlung, 4. Aufl., 1922. S. 1126. (Die Verwendung dieser Kolben ist nicht von Mc Ilhiney selbst vorgeschlagen worden.)

Titration verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zur Berechnung des auf Substitution entfallenden Bromverbrauches zu verdoppeln. Beträgt also der Thiosulfatverbrauch für Blind- bzw. Hauptprobe vor dem Jodatzusatz a bzw. b ccm, nach dem Jodatzusatz c bzw. d ccm, so wird die wahre (nur auf Addition beruhende)

$$\text{JZ.} = 1,2692 [(a - b) - 2 (d - c)]/e.$$

Ganz analog verfahren Meigen und Winogradoff¹, nur unter Verwendung einer 0,2-n Lösung von JCl in CCl_4 , welche wegen der geringeren Flüchtigkeit des Halogens die Benutzung der beim vorigen Verfahren angegebenen besonderen Kolben entbehrlich macht.

2. Verfahren von Holde, Bleyberg und Aziz², auch bei Verwendung nicht neutraler Reagentien (z. B. Eisessig) anwendbar, da nicht die entstandene freie Säure, sondern die gesamte, nicht vom Fett gebundene Halogenmenge bestimmt wird.

Im Anschluß an die gewöhnliche Jodzahlbestimmung (z. B. nach Hanuš), bei welcher aber die zugesetzte KJ-Lösung (15 ccm) genau abzumessen ist, trennt man die Chloroformlösung des halogenierten Fettes im Scheidetrichter von der wässrigen Titrationsflüssigkeit, wäscht die Chloroformschicht wiederholt mit Wasser und vereinigt die Waschwässer mit der abgetrennten wässrigen Schicht, welche nunmehr die gesamte, in Form der Hanuš-Lösung usw. zugesetzte Halogenmenge enthält, soweit sie nicht vom Fett gebunden wurde. Die vereinigten wässrigen Lösungen werden zur Entfernung von Chloroformresten mit Petroläther ausgeschüttelt und in einem Meßkolben mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. 100 ccm dieser Lösung werden mit 25 ccm 0,2-n AgNO_3 versetzt, wodurch das Halogen als Halogensilber, ferner das bei der Titration gebildete Tetrathionat als Ag_2S gefällt wird. Zur Zerstörung des letzteren kocht man die Lösung nebst Niederschlag mit überschüssiger konz. Salpetersäure, bis der anfangs schwarzbraune Niederschlag rein gelb geworden ist, und titriert nach Abkühlen auf Zimmertemperatur den Silberüberschuß mit 0,1-n NH_4SCN (Indicator Eisensalaun) zurück. Der Blindversuch wird genau so durchgeführt.

Berechnung. Die Differenz zwischen Blind- und Hauptversuch (Einwaage eg) betrage bei der Titration mit 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ c ccm, bei der Titration mit 0,1-n NH_4SCN d ccm. Hat weder Substitution noch Halogenwasserstoffabspaltung stattgefunden, so muß $c = 5d$ sein, andernfalls wird $c > 5d$. Die von eg Substanz tatsächlich gebundene Halogenmenge entspricht $5d$ ccm 0,1-n Lösung, Differenz $c - 5d$ der durch Substitution oder Abspaltung freigewordenen Halogenwasserstoffmenge. Falls außer Halogenaddition nur noch Substitution — keine Abspaltung — erfolgt ist, so wird die auf reiner Addition beruhende

$$\text{wahre Jodzahl} = [c - 2 (c - 5d)]/e = (10d - c)/e.$$

Ob das Auftreten von Halogenwasserstoffsäure im einzelnen Fall von Substitution oder Abspaltung herrührt, ist bei diesem Verfahren ebenso wenig feststellbar wie bei demjenigen von Mc Ilhiney. Nur wenn die wie oben berechnete „wahre“ Jodzahl negativ, d. h. $c > 10d$ wird, ist Abspaltung sicher bewiesen, aber ihrem Betrag nach nicht berechenbar (s. o. „Zurücklaufen“ der Jodzahl).

β) Rhodanzahl.

Neben einer vollständigen Absättigung aller Doppelbindungen (Jodzahl) versuchte H. P. Kaufmann, auch eine selektive Absättigung eines bestimmten Teiles der Doppelbindungen (z. B. bei Linolsäure 1 von 2, bei Linolensäure 1 oder 2 von 3) zu erreichen, und zwar durch Verringerung der Aktivität des Halogens. Dies gelang z. B. bei der Elaeostearinsäure durch folgende Variation der Versuchsbedingungen³:

¹ Meigen u. Winogradoff: Ztschr. angew. Chem. **27**, 241 (1914).

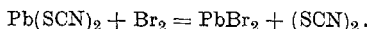
² Holde, Bleyberg u. Aziz: Farben-Ztg. **33**, 3141 (1928).

³ H. P. Kaufmann: Ber. **62**, 392 (1929).

Durch eine Lösung von Brom in CCl_4 wurden bei gleichzeitiger Bestrahlung mit ultravioletem Licht alle 3, bei Lichtabschluß nur 2 Doppelbindungen abgesättigt; nur 1 Mol Halogen wurde aus einer durch Zusatz von Jod in ihrer Wirksamkeit weiter geschwächten Kaufmannschen Brom-Natriumbromid-Methanol-lösung (s. S. 771) aufgenommen.

Während sich diese Bestimmung der „partiellen Jodzahl“ mittels Brom bisher nicht weiter in die Praxis eingeführt hat, ist die gleichfalls von Kaufmann ausgearbeitete Methode der partiellen Jodzahlbestimmung durch Addition von Rhodan (sog. Rhodanzahl) ein überaus wichtiges Hilfsmittel der Fettanalyse geworden.

Rhodan $(\text{SCN})_2$, das Radikal der Rhodanwasserstoffsäure, zuerst von E. Söderbäck¹ in freiem Zustand isoliert, zeigt in seinem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit den Halogenen, so daß es geradezu als „Pseudohalogen“ bezeichnet wurde. In seiner Stärke steht es zwischen Brom und Jod, macht also aus Jodiden Jod frei, während es selbst aus seinen Salzen durch Brom in Freiheit gesetzt wird. Letzteres Verhalten dient zu seiner Herstellung, z. B. nach Söderbäck durch Umsetzung von $\text{Pb}(\text{SCN})_2$ mit Br_2 in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels (CCl_4):



Nach Abfiltrieren des unlöslichen PbBr_2 kann aus der CCl_4 -Lösung bei genügender Konzentration durch Abkühlung das freie Rhodan in Form weißer Krystalle vom Schmelzpunkt -3° erhalten werden.

Die praktische Verwendung des Rhodans wird erschwert durch seine Neigung zur Polymerisation unter Abscheidung amorpher gelber bis roter Massen und zur Hydrolyse gemäß $3(\text{SCN})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{HSCN} + \text{HCN} + \text{H}_2\text{SO}_4$, welche schon durch Spuren Wasser bewirkt wird. Trotzdem kann man bei sorgfältigem Feuchtigkeitsabschluß genügend haltbare Rhodanlösungen herstellen (s. u.). Auch der Titer solcher Lösungen läßt sich — analog demjenigen anderer Halogenlösungen — durch Umsetzung mit wässriger KJ-Lösung zu KSCN und J_2 und Titration des Jods bestimmen, da durch genügenden KJ-Überschuß und rasches Arbeiten die Hydrolyse des Rhodans vermieden werden kann².

Gegenüber ungesättigten Verbindungen zeigt in wasserfreiem Eisessig gelöstes Rhodan die oben erwähnte, erwünschte Eigenschaft, sich selektiv nur an bestimmte Doppelbindungen anzulagern³. Die Bestimmung läßt sich prinzipiell genau wie eine Jodzahlbestimmung durchführen; die analog berechnete Kennzahl wird Rhodanzahl (RhZ.) genannt und wie die Jodzahl in Äquivalenten Jod ausgedrückt. Indem man nun bei einer gegebenen Substanz sowohl die Jodzahl wie auch die Rhodanzahl bestimmt, kann man häufig die Zusammensetzung von Gemischen ungesättigter organischer Verbindungen durch einfache Titrationen quantitativ ermitteln (Formeln s. u.).

¹ E. Söderbäck: Diss. Upsala 1918; Liebigs Ann. **419**, 217 (1919).

² Über weitere Reaktionen des Rhodans, z. B. mit Thiosulfat und mit H_2S , s. H. P. Kaufmann u. E. Richter: Ber. **57**, 932 (1924).

³ H. P. Kaufmann u. J. Liepe: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **33**, 139 (1923); Kaufmann: Ztschr. Unters. Lebensmittel **51**, 15 (1926), und zahlreiche weitere Arbeiten.

Unter den Bedingungen der Rhodanometrie reagieren die Säuren mit Acetylenbindung, Stearolsäure und Behenolsäure, mit Rhodan nicht. Quantitativ werden die einfach ungesättigten Säuren durch Rhodan abgesättigt, also Ölsäure, Elaidinsäure, Erucasäure, Brassidinsäure, Ricinolsäure, Petroselinssäure¹. Bei diesen Säuren (natürlich ebenso bei ihren Estern, z. B. den Glyceriden) ist also $RhZ. = JZ.$ Viel interessanter sind aber die Fälle partieller Addition: Linolsäure addiert Rhodan nur an eine von zwei Doppelbindungen², so daß also die Rhodanzahl (rund 90) gleich der Hälfte der Jodzahl (rund 180) wird. Elaeostearinsäure lagert Rhodan an eine von drei Doppelbindungen, Linolensäure an zwei von drei Doppelbindungen an. Dieser Nachweis konnte unter Benutzung der reinen Säuren und ihrer Ester geführt werden, mit Ausnahme der Linolensäure. Letztere ist in unverändertem Zustand noch nicht isoliert worden, so daß der Beweis indirekt zu führen war³.

Auf Grund der vorstehenden Feststellungen läßt sich nach Kaufmann der Gehalt eines Gemisches aus gesättigten Säuren (G), Ölsäure (O)⁴, Linolsäure (L) und Linolensäure (Le) an den einzelnen Komponenten direkt aus Jodzahl und Rhodanzahl nach folgenden Formeln berechnen⁵:

I. Bei Fetten, die neben gesättigten Bestandteilen nur Ölsäure und Linolensäure enthalten:

$$\text{Ia. Glyceride} \quad \left\{ \begin{array}{l} G = 100 - 1,158 \text{ RhZ.} \\ O = \quad \quad 1,162 (2 \text{ RhZ.} - JZ.) \\ L = \quad \quad 1,154 (JZ. - \text{RhZ.}). \end{array} \right.$$

Enthalten die zu untersuchenden Fette mehr als 1% Unverseifbares, so sind die Fettsäuren abzuscheiden und ihre Rhodan- und Jodzahl zu bestimmen; in diesem Fall sind folgende Formeln zu benutzen:

$$\text{Ib. Fettsäuren} \quad \left\{ \begin{array}{l} G = 100 - 1,108 \text{ RhZ.} \\ O = \quad \quad 1,112 (2 \text{ RhZ.} - JZ.) \\ L = \quad \quad 1,104 (JZ. - \text{RhZ.}). \end{array} \right.$$

II. Bei Fetten, die außerdem noch Linolensäure enthalten, müssen die gesättigten Anteile auf präparativem Wege bestimmt werden (vorteilhaft nach der Methode von Bertram, s. S. 704); die übrigen Bestandteile berechnen sich dann aus JZ. und RhZ. des ursprünglichen Fettes nach folgenden Gleichungen⁶:

$$\text{IIa. Glyceride} \quad \left\{ \begin{array}{l} O = (100 - G) - 1,154 (JZ. - \text{RhZ.}) \\ L = (100 - G) - 1,154 (2 \text{ RhZ.} - JZ.) \\ Le = -(100 - G) + 1,154 \text{ RhZ.} \end{array} \right.$$

¹ Die Rhodanide der Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure wurden kristallisiert dargestellt; s. Kimura: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 72 (1930); Kaufmann: ebenda **37**, 113 (1930); Holde: ebenda **37**, 173 (1930).

² Kaufmann: Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **263**, 701 (1925); bestätigt von Stadlinger u. Tschirch: Chem.-Ztg. **51**, 667, 686 (1927); Bertram u. Waterman: Journ. Soc. chem. Ind. **59**, 50 (1929); Kimura: Journ. Soc. chem. Ind. (Jap.) **1929**, Suppl., 141, 187.

³ H. van der Veen: ebenda **38**, 119, 278 (1931), bestreitet die Richtigkeit dieser Berechnung bei Linolensäure. Vgl. hierzu Kaufmann u. Keller: ebenda **38**, 203, 294 (1931).

⁴ An die Stelle der gewöhnlichen Ölsäure können auch isomere Ölsäuren treten, sofern ihre Jodzahl gleich ihrer Rhodanzahl ist.

⁵ In Gleichung Ia und IIa bezeichnen die Symbole O, L, Le die Glyceride der betreffenden Säuren, in den Gleichungen Ib und IIb die Fettsäuren selbst.

⁶ Die Formeln IIa und IIb haben zur Voraussetzung, daß tatsächlich, entsprechend Kaufmanns Annahme, eine Addition des Rhodans an zwei Doppelbindungen der Linolensäure erfolgt (vgl. Fußn. 3).

Unter den Voraussetzungen der Gleichung Ib berechnen sich die prozentualen Mengen der einzelnen Bestandteile nach den Gleichungen:

$$\text{I Ib. Fettsäuren} \quad \begin{cases} \text{O} = (100 - G) - 1,104 (\text{JZ.} - \text{RhZ.}) \\ \text{L} = (100 - G) - 1,104 (2 \text{ RhZ.} - \text{JZ.}) \\ \text{Le} = -(100 - G) + 1,104 \text{ RhZ.} \end{cases}$$

Die Analyse II b ist vorzuziehen, da man zur Bestimmung der gesättigten Anteile die Gesamtfettsäuren in jedem Fall abtrennen muß.

Bestimmung der Rhodanzahl (Vorschrift der „Wizöff“).

Reagentien. Bleirhodanid (bei Lichtabschluß aufzubewahren, zweckmäßig in braunem Exsiccator¹), Eisessig, 99—100%ig, Tetrachlorkohlenstoff, Brom „pro analysi“, Essigsäure-anhydrid für a) oder Phosphorperoxyd für b), Kaliumjodidlösung 10%ig, 0,1-n Natriumthiosulfatlösung, Stärkelösung 0,5%ig.

Herstellung der Rhodanlösung: Als Lösungsmittel dient Eisessig, bzw. für in Eisessig allein schwerlösliche Fette (Hartfette, Kakaobutter u. dgl.) ein Gemisch von Eisessig mit CCl_4 . Infolge der großen Empfindlichkeit des Rhodans gegen Feuchtigkeit und Verunreinigungen der Lösungsmittel (Gefahr der Hydrolyse oder Polymerisation des Rhodans) müssen die Reagentien von größter Reinheit sein. Zur völligen Entwässerung kann Essigsäure-anhydrid (a) oder Phosphorperoxyd (b) angewendet werden. Ersteres Verfahren ist als einfacher vorzuziehen.

a) Eisessig (99—100%) wird mit 10% frisch destilliertem Essigsäure-anhydrid versetzt. Eine Destillation der Mischung ist unnötig. Zur besseren Lösung schwerlöslicher Fette wird der Eisessig mit 30% reinem, über P_2O_5 destilliertem CCl_4 versetzt. Die Lösung wird in 200-ccm-Flaschen mit gut eingeschlippenen Glasstopfen gefüllt. Man schüttet in je 200 ccm 6 g Bleirhodanid (Handwaage) und läßt die Flaschen mindestens 8 Tage bei Lichtabschluß stehen. Wenn Rhodanlösung benötigt wird, läßt man aus einer Bürette 0,6 ccm Brom in jede Flasche fließen und schüttelt bis zur Entfärbung. Man läßt absetzen und filtriert durch einen bei 100° getrockneten Trichter mit Doppelfilter. Die erhaltene Rhodanlösung soll wasserhell sein. Bei sorgfältiger Aufbewahrung ist sie bis zu 1 Woche haltbar. Veränderung gibt sich durch Gelbfärbung und Abscheidung gelber oder roter Polymerisationsprodukte zu erkennen.

b) Eisessig (99—100%) wird unter Zusatz von 10% P_2O_5 destilliert und die Fraktion mit Siedepunkt 118—120° aufgefangen. Um 500 ccm Rhodanlösung zu gewinnen, versetzt man 250 ccm des destillierten Eisessigs in einer gut schließenden Schliffflasche mit 15 g Bleirhodanid (Handwaage), das mindestens 8 Tage lang im braunen Exsiccator (bei Lichtabschluß) über P_2O_5 gestanden hat. Dazu werden 4 g (= 1,3 ccm) Brom („zur Analyse“), in 250 ccm des wasserfreien Eisessigs gelöst, allmählich zugegeben. Bei gutem Schütteln entfärbt sich die Lösung. Man läßt absetzen und filtriert wie bei a).

Ausführung der Bestimmung. Zweckmäßig wird die Rhodanlösung aus einer in 0,05 ccm geteilten Bürette entnommen. Zur Titerstellung läßt man 20 ccm Rhodanlösung in einen sorgfältig getrockneten Jodkolben fließen, dazu aus einem weiten Meßzylinder in schnellem Guß etwa 20 ccm wässrige 10%ige KJ-Lösung, schwenkt gut um, verdünnt mit etwa gleicher Menge Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Zwei in der beschriebenen Weise mit je 20 ccm Rhodanlösung beschickte Jodkolben bleiben zum Blindversuch während der Rhodanzahlbestimmung stehen. Der Titer soll nach 24 h unverändert sein.

Zur Analyse der Fette wägt man in einem Miniaturbecherglas bei Fetten mit hoher Jodzahl etwa 0,1—0,12 g, bei Fetten mittlerer Jodzahl 0,2—0,3 g, bei

¹ Die Qualität des Bleirhodanids ist für die Haltbarkeit der Rhodanlösung sehr wichtig. Basisches Rhodanid stört sehr. Steht kein einwandfreies Präparat zur Verfügung, so fällt man Lösungen von chemisch reinem Bleiacetat und Ammoniumrhodanid in der Kälte, saugt ab und wäscht mit schwach essigsaurem Wasser gut nach. Der Rückstand wird nach scharfem Abpressen in Essigsäure-anhydrid entwässert und im braunen Exsiccator über P_2O_5 aufbewahrt.

Fetten kleinster Jodzahl 0,5—1 g ab. Die Bechergläschen werden in die Jodkolben gebracht, in die man dann aus einer Bürette je 20 ccm, bei Fetten hoher Jodzahlen (linolensäurehaltigen Ölen) 40 ccm Rhodanlösung (oder 20 ccm $\frac{1}{7,5}$ -Rhodanlösung) fließen läßt. Die Lösungen, die nach und nach gelbe Rhodanierungsprodukte der Fette abscheiden, bleiben 24 h im Dunkeln stehen. Dann gießt man unter kräftigem Schütteln in einem Schuß 10%ige KJ-Lösung dazu, deren Menge ungefähr gleich derjenigen der angewendeten Rhodanlösung sein soll, verdünnt mit der gleichen Menge Wasser und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ zurück. Berechnung genau wie bei der Jodzahl (s. S. 770).

i) Hexabromidzahl.

Unter Hexabromidzahl versteht man die nach folgendem Verfahren¹ aus 100 g Fettsäuren gefällte Menge Hexabromid; sie ist ein Maß für den Gehalt der Öle an Linolensäure und kann in Ergänzung der Jodzahlbestimmung in besonderen Fällen (s. u.) zur Prüfung der Reinheit bzw. der Verarbeitungsstufe (Firniskochung) eines Leinöls herangezogen werden. Je länger und höher ein Leinöl bei der Firnisbereitung gekocht wurde, desto niedriger ist die Hexabromidzahl (statt 50—58 nur 46,7 bis herab zu 39,7). Standöle, d. h. polymerisierte Leinöle (s. S. 910), haben Hexabromidzahlen von 2—0, obwohl die Jodzahl 100—126 beträgt, woraus hervorgeht, daß beim Einkochen hauptsächlich die Linolensäure verändert wird.

Tabelle 170. Hexabromidzahlen einiger Öle².

Name des Öles	Hexabromidzahlen				Mittelwerte (Spalte 3) entspr. % Linolensäure
	handelsüblicher Öle		im Laboratorium selbst gepreßter Öle	von Ölen mit dunklen Fettsäuren	
	Grenzwerte	Mittel			
Holländisches Leinöl ³	51,2—52,3	51,7	—	47,7	19,0
La Plata-Leinöl . .	50,4—52,7	51,7	52,2—54,3	48,5—50,6	19,0
Indisches Leinöl . .	50,1—50,9	50,5	50,7—54,6	50,7	18,5
Baltisches Leinöl . .	58,0	58,0	58,5—59,1	52,4	21,3
Perillaöl	64,1	64,1	—	—	23,9
Sojaöl	7,2—7,8	7,5	—	—	2,9
Mohnöl	0	0	—	—	—
Holzöl	0	0	—	—	—
Rüböl	4,7—7,6	6,2	—	—	2,8

Die Hexabromidzahl ist für Leinöl spezifischer als die Jodzahl⁴. Ein Leinöl (Jodzahl 190; $d = 0,930$, Hexabromidzahl 56) kann z. B. beim Verschnitt

¹ Nach A. Eibner u. H. Muggenthaler: Farben-Ztg. 18, 131, 175, 235, 356, 411, 466, 523, 582, 641 (1911/12), auf Grund der Vorarbeiten von Hazura: Monatsh. Chem. 8, 268 (1887); 9, 191 (1888); Hehner u. Mitchell: Analyst 23, 316 (1898); Farnsteiner: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 6, 161 (1903); Erdmann u. Bedford: Ztschr. physiol. Chem. 69, 77 (1910) u. a. — Vgl. auch H. Wolff: Farben-Ztg. 25, 1213 (1920); Eibner: ebenda 26, 1314 (1921).

² Nach Eibner u. Muggenthaler: l. c.

³ Ein von Eibner u. Schmidinger: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 293 (1923), untersuchtes holländisches Leinöl (Jodzahl 173,8; 173,5; Säurezahl 2,2; 2,4; Oxysäuren 0,45; 0,54%) zeigte die mittlere Hexabromidzahl 50,6, entsprechend 18,58% (korr. 20,4%) Linolensäure.

⁴ H. Wolff: ebenda 30, 254 (1923).

mit 15 % Sonnenblumenöl Jodzahl 181 und $d = 0,930$, mit 25 % Sonnenblumenöl Jodzahl 174 und $d = 0,9285$ zeigen, ohne damit anomale Jodzahlen und spez. Gew. anzunehmen. Die Hexabromidzahl würde aber auf 48 bzw. 43, also unterhalb der normalen Grenzen sinken.

Bestimmungsweise (Wizöff-Methode)¹.

α) Herstellung der reinen Fettsäuren. Etwa 10 g Fett werden mit 120 cem 0,5-n alkoholischer Kalilauge verseift. Der Alkohol wird durch Destillieren entfernt; ein geringer Rest des Alkohols beeinträchtigt die Genauigkeit der Bestimmung nicht. Die Seife wird in etwa 150 cem Wasser gelöst, die Lösung wird im Scheidetrichter mit 20 cem 5-n Schwefelsäure zersetzt und erschöpfend ausgeäthert (200—300 cem Äther); die ätherische Fettsäurelösung wird in üblicher Weise (s. S. 729) mit Na_2SO_4 getrocknet, vom Lösungsmittel befreit und zur Trockne gebracht. Bei Fetten, die Mineralöle oder andere unverseifbare Zusätze enthalten, wird die Seifenlösung vor dem Zersetzen mit Schwefelsäure mit Petroläther ausgezogen.

β) Bromierung. 2—3 g Fettsäuren (genau abgewogen) werden in einem gewogenen 100-cem-Erlenmeyerkolben in 25 cem Äther gelöst und 10 min auf -10° abgekühlt. Aus einer kleinen Bürette mit feiner Ausflußöffnung fügt man 1 cem Brom unter ständiger Kühlung und gutem Umschütteln hinzu, indem man jeden Tropfen an der Wand des Kolbens herabfließen läßt und die erste Hälfte Brom in einzelnen Tropfen (20 min), die zweite in Doppeltropfen (10 min) zugibt. Nach der Bromierung schüttelt man 2 min um, verkorkt und läßt die Mischung noch 2 h unterhalb -5° stehen. Die gefällten Hexabromide werden durch einen bei $100-110^\circ$ getrockneten Goochtiegel oder Jenaer Glasfildertiegel filtriert, wobei zuerst, ohne zu saugen, nur vom Niederschlag dekantiert wird. Das Hexabromid wird hierauf mit 5 cem auf -10° abgekühltem Äther auf das Filter gespült. Trockenwerden des Filters und des Niederschlages ist zu vermeiden, da sonst die Filtration wesentlich verlängert und kein rein weißes Hexabromid erhalten wird. Beim Nachwaschen (2—3mal mit je 5 cem Äther von -10°) wird der Niederschlag im Siebröhrchen öfters mit dem Glasstab aufgewirbelt. Man saugt schließlich 1 min scharf ab und trocknet 1 h bei 100° . Statt zu filtrieren, kann man auch zentrifugieren². Auch Zurückwägen des Bromierungskolbens zur Ersparung der Entfernung von anhaftenden Hexabromidkrystallen mit einer Federfahne vereinfacht die Bestimmung³.

Das α -Linolensäure-hexabromid muß rein weiß sein, bei $176-178^\circ$ schmelzen und sich in Benzol (etwa 50fache Menge) völlig lösen (vgl. Dekabromide S. 740). Der theoretische Bromgehalt beträgt 63,3 %, der Umrechnungsfaktor auf Linolensäure 0,367.

Das ätherische Filtrat enthält außer den gesättigten Säuren sowie den Bromiden etwa vorhandener isomerer Linolensäuren, der Ölsäure und der Linolsäure einen Teil des Linolensäure-hexabromids, da dieses in Äthyläther nicht absolut unlöslich ist. Hierfür soll eine Korrektur von 10 % angesetzt werden⁴; wenn es gelänge, im Filtrat das petrolätherunlösliche α -Linolensäure-hexabromid (Hexabromstearinsäure) und α -Linolsäure-tetrabromid quantitativ abzuscheiden, so ließe sich aus der „Hexatetrabromidzahl“ und dem Bromgehalt beider Bromide deren genaue Menge ermitteln⁵. Vgl. auch S. 711.

¹ Die Wizöff-Methode ist in einigen, das Prinzip des Verfahrens aber nicht berührenden Punkten gegenüber der Originalmethode von Eibner und Muggen-thaler (l. c.) verbessert.

² Vgl. Th. A. Davidson: Pharmaz. Weekbl. 59, 120 (1922); Chem.-Ztg., Chem.-Techn. Übers. 46, 251 (1922).

³ L. Barenfeld: Inaug.-Diss. München 1921; H. Wick: dgl. 1922.

⁴ H. Wick: l. c. ⁵ Eibner u. Schmidinger: l. c.

k) Hydrierzahl.

Ungesättigte Verbindungen lassen sich katalytisch völlig hydrieren¹; die addierte Wasserstoffmenge ist unter Umständen (s. S. 765) ein zuverlässigeres Kriterium für die Zahl der ungesättigten Bindungen als die Jodzahl, da die Hydrierung auch dort quantitativ verläuft, wo die Halogenaddition nicht die theoretischen Werte erreicht (z. B. bei α, β -Olefinensäuren, Taririnsäure, Stearolsäure, Behenolsäure, s. S. 765). Die älteren Verfahren² zur Bestimmung der Hydrierzahl liefern zwar gute Ergebnisse, haben aber, infolge der allgemeinen Bevorzugung maßanalytischer Methoden in der Fettanalyse, bisher wenig Eingang in die Praxis gefunden. Zur evtl. praktischen Anwendung dürfte die von Grün und Halden³ angegebene Apparatur zu empfehlen sein. Die Autoren bezeichnen als „Hydrierzahl“ die 100fache prozentuale Gewichtsmenge Wasserstoff, die eine ungesättigte Verbindung bei quantitativer Hydrierung aufnimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit der Jodzahl dürfte aber die Umrechnung des Wasserstoffverbrauchs auf die äquivalente Menge Jod (wie auch bei der Rhodanzahl) vorzuziehen sein.

Bestimmungsweise. In das Hydrierungskölbchen A (Abb. 198), das für 5 bis 10 cem Füllung vorgesehen ist, werden 0,1–6 g Substanz, je nach der Höhe der Jodzahl, eingebracht. Zweckmäßig wählt man die Einwaage e so, daß etwa 50–80 cem H_2 (Vol. „ v “) verbraucht werden. Die Einwaage errechnet sich aus der theoretischen Jodzahl J der Substanz nach der Gleichung $e = v/J$, die wie folgt abgeleitet ist: e g Substanz verbrauchen $h = 0,01 e \cdot J/126,92$ g H_2 , also bei einem spez. Gew. des H_2 bei 15–20° von etwa 0,00008 g/cem $v = h/0,00008 = 12500 h$ cem H_2 . Somit wird $v = 125 e \cdot J/126,92$, d. h. mit einer für die angenäherte Berechnung der Einwaage genügenden Genauigkeit $v = e \cdot J$.

Bei geringer Einwaage setzt man zur Ermöglichung des Rührens eine inerte Füllflüssigkeit hinzu, und zwar nimmt man, wenn das gehärtete Produkt aufgearbeitet werden soll, bei Fettsäuren als Zusatz ein unverseifbares Öl (z. B. reines Paraffinum liquidum, Jodzahl 0), bei der Hydrierung ungesättigter Alkohole und ähnlicher unverseifbarer Stoffe dagegen Äthylester einer gesättigten Säure (z. B. Äthylaurat).

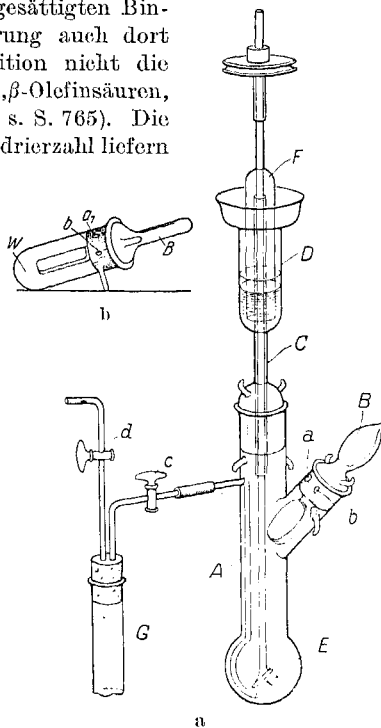


Abb. 198.
Apparat zur Hydrierzahlbestimmung
nach Grün und Halden.

¹ Sabatier u. Senderens: Ann. Chim. Phys. 4, 319 (1905); s. auch S. 820.

² Bedford: Inaug.-Diss. Halle 1906; Erdmann u. Bedford: Ber. 42, 1324 (1909); Paal u. Gorum: ebenda 41, 813 (1908); Willstätter mit Waser: ebenda 43, 1176 (1910); mit Hatt: ebenda 45, 1471 (1912); mit Sonnenfeld: ebenda 46, 2952 (1913); 47, 2801 (1914); s. auch Skita: Katalytische Reduktionen organischer Verbindungen, S. 26. Stuttgart 1912, u. Zsigmondy: Kolloidchemie, S. 137. Leipzig 1912.

³ Grün u. Halden: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 44, 2 (1924).

In dem Wägeläschen *W* (Abb. 198b) dessen Schliffstopfen *B* in ein Schiffchen zur Aufnahme des Katalysators ausläuft und zugleich in den seitlichen Stützen von *A* (Abb. 198a) genau paßt, wägt man (am besten vor der Substanzeinwaage in den Hydrierkolben) möglichst rasch eine passende Menge eines hochwirksamen Katalysators¹ ab und sättigt ihn im evakuierten Exsiccator, in dem das geöffnete Wägeläschen steht (die Lochungen α_1 und b der gut gefetteten Schiffe decken sich), mit einströmendem H_2 .

Man setzt den Aufsatz *C*, der eine Rührvorrichtung mit Quecksilberglockenverschluß (*DF*) trägt, mit dem sorgfältig gefetteten Schliff² ein und schließt die mit einem Niveaugefäß in üblicher Weise verbundene, mit 50%iger Lauge abgesperrte Gasbürette *G* (Inhalt 150—180 ccm), am besten ein Lungesches Nitrometer, mit einem guten Schlauchstück (Glas auf Glas) an. Zunächst leitet man einen kräftigen, mit 50%iger Lauge gewaschenen H_2 -Strom (bei Hahn *d* eintretend) durch die Apparatur, setzt dann nach 5 min den Stopfen *B* (mit Katalysator, s. o.) so ein, daß die Löcher α und b sich decken, verschließt nach weiteren 5 min auch diese und läßt den H_2 einige Zeit durch das Quecksilber der Glocke *D* austreten. Wenn das Volumen im Apparat *A* (c und *B* geschlossen) sich nicht vermindert, d. h. die Quecksilbermenisken in *D* ihren Stand nicht verändern, ist alle Luft aus der Apparatur verdrängt; sonst muß erneut H_2 hindurchgeleitet werden. Man erzeugt nun durch Heben der Niveaubirne einen kleinen Überdruck in *G*, öffnet *c*, schließt wieder und bringt durch kurzes Lüften bei α , b das Hydrierungsgefäß auf Außendruck. Analog stellt man auch in der Gasbürette den Außendruck ein, schließt *d*, öffnet den Hahn *c* wieder und liest den Stand der Sperrflüssigkeit in der Bürette ab.

Bei einem Überdruck von etwa 10 cm Wassersäule schüttet man den Katalysator durch Drehen des Stopfens *B* in die Flüssigkeit, setzt das Rührwerk in Gang und heizt das Ölbad an, in dem sich der Hydrierungskolben befindet. Durch vorsichtiges Heben des Niveaugefäßes verhindert man Zurücksteigen der Flüssigkeit im Einleitungsrohr und reguliert einen konstanten Überdruck von höchstens 15—20 cm Wassersäule. Zwischen 70 und 80° setzt die Absorption lebhaft ein, um nach etwa 1 h bei 120—140° allmählich aufzuhören; wenn nach einiger Zeit Temperaturkonstanz die Flüssigkeit im Einleitungsrohr hochsteigt, ist die Reaktion beendet. Nach völliger Abkühlung, wobei man mit dem Niveaugefäß langsam tiefer geht, und nach Temperatur- und Druckausgleich nimmt man die Endablesung vor.

Berechnung. Das verbrauchte H_2 -Volumen (auf 0°, 760 mm reduziert) wird auf Gew.-% der Einwaage umgerechnet. Das 100fache dieses Wertes ist die Hydrierzahl, das 126,92fache entspricht der theoretischen Jodzahl.

1) Hydroxylzahl; Acetylzahl.

Der Gehalt an freien alkoholischen Hydroxylgruppen bildet bei Fetten, Wachsen u. dgl. ein Maß für die Menge der anwesenden Oxyfettsäuren, Alkohole (Wachsalkohole, Sterine), Mono- und Diglyceride usw.; er wird in der Fett- und Wachsanalyse fast ausschließlich durch Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid und Bestimmung der hierbei von der Substanz aufgenommenen Essigsäuremenge ermittelt. Letztere wird in KOH-Äquivalenten (mg KOH/g Substanz), d. h. im gleichen Maße wie Säurezahl und Verseifungszahl, ausgedrückt, und zwar entweder („Acetylzahl“ $AcZ.$) für die

¹ Besonders zu empfehlen ist nach Grün folgender Pd-Katalysator nach Mannich u. Thiele: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **26**, 36 (1916): 5 g reinste, ausgeglühte Tierkohle schüttelt man 10—15 min mit 25 ccm einer wässerigen 0,2- bis 0,6%igen $PdCl_2$ -Lösung unter Einleiten von H_2 , trocknet das abgenutzte und mit Wasser ausgewaschene Adsorbat im Hochvakuum über P_2O_5 und sättigt es mit einströmendem H_2 . Etwa 60 mg dieses 3% Pd enthaltenden Katalysators genügen für etwa 0,5 g ungesättigte Substanz (in Mischung mit 5—6 g Paraffinöl). Es können aber auch andere Katalyte (Organosole, Platin-, aktive Nickelpräparate u. a.) benutzt werden.

² Die Häkchen an den Schliffen dienen zur Sicherung mit Gummibändern oder Drahtspiralen.

in 1 g der acetylierten Substanz enthaltene oder („Hydroxylzahl“ OH-Z.) für die von 1 g der ursprünglichen Substanz aufgenommene Essigsäuremenge. Zwischen OH-Zahl, Acetylzahl und dem Äquiv.-Gew. G der Substanz, d. h. derjenigen Substanzmenge, welche 1 Äquivalent (17 g) OH enthält, bestehen folgende Beziehungen:

$$\text{OH-Z.} = 56110/G, \quad (1)$$

$$\text{AcZ.} = 56110/(G + 42)^1, \quad (2)$$

sowie, hieraus abgeleitet:

$$\text{OH-Z.} = \text{AcZ.}/(1 - 0,00075 \cdot \text{AcZ.}), \quad (3)$$

$$\text{AcZ.} = \text{OH-Z.}/(1 + 0,00075 \cdot \text{OH-Z.}). \quad (4)$$

Bei einer gegebenen Substanz ist hiernach $\text{OH-Z.} > \text{AcZ.}$ (s. auch Tabelle 171); außerdem ist zu beachten, daß bei Gemischen von Hydroxylverbindungen mit hydroxylfreien Stoffen nur die OH-Zahl, nicht aber die Acetylzahl dem Gehalt an Hydroxylverbindungen direkt proportional ist; die Angabe der OH-Zahl ist daher vorzuziehen. In der Bestimmungsweise besteht — mit Rücksicht auf die mögliche Unrechnung — kein Unterschied zwischen OH-Zahl und Acetylzahl, nur ist, je nach dem angewandten Bestimmungsverfahren, bald die OH-Zahl, bald die Acetylzahl etwas einfacher zu berechnen.

Unter den frischen fetten Ölen hat nur Ricinusöl infolge seines Ricinolsäuregehalts eine erhebliche, ziemlich konstante Acetylzahl (etwa 150),

Tabelle 171. Theoretische Acetyl- und Hydroxylzahlen verschiedener Hydroxylverbindungen.

Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. des Acetats	Hydroxylzahl	Acetylzahl
Alkohole:					
Glycerin	$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$	92,06	218,1	1828	771,8
Cetylalkohol	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	242,3	284,3	231,6	197,4
Octadecanol	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	270,3	312,3	207,6	179,7
Eikosanol	$\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{OH}$	298,3	340,4	188,1	164,8
Dokosanol	$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{OH}$	326,4	368,4	171,9	152,3
Tetrakosanol	$\text{C}_{24}\text{H}_{49}\text{OH}$	354,4	396,4	158,3	141,6
Hexakosanol	$\text{C}_{26}\text{H}_{53}\text{OH}$	382,4	424,4	146,7	132,2
(Cerylalkohol)					
Octakosanol	$\text{C}_{28}\text{H}_{57}\text{OH}$	410,4	452,5	136,7	124,0
Triakontanol	$\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$	438,5	480,5	128,0	116,8
(Melissylalkohol)					
Cholesterin	$\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$	386,4	428,4	145,2	131,0
Phytosterin					
Ergosterin					
	$\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{OH}$	396,4	438,4	141,6	128,0
Oxysäuren:					
Ricinolsäure	$\text{C}_{17}\text{H}_{32}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$	298,3	340,3	188,1	164,9
Oxystearinsäure	$\text{C}_{17}\text{H}_{34}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$	300,3	342,3	186,8	163,9
Dioxystearinsäure	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$	316,3	400,3	354,8	280,3
Trioxystearinsäure	$\text{C}_{17}\text{H}_{38}(\text{OH})_3 \cdot \text{COOH}$	332,3	458,3	506,6	367,3
Tetraoxystearinsäure	$\text{C}_{17}\text{H}_{40}(\text{OH})_4 \cdot \text{COOH}$	348,3	516,4	644,4	434,6
Hexaoxystearinsäure	$\text{C}_{17}\text{H}_{42}(\text{OH})_6 \cdot \text{COOH}$	380,3	632,4	885,2	532,4

¹ Das Äquiv.-Gew. der Acetylverbindung, auf welches die Acetylzahl zu beziehen ist, ist um CH_3COOH (60) — H_2O (18) = 42 Einheiten größer als dasjenige der entsprechenden Hydroxylverbindung.

Traubenkernöle zeigen stark schwankende, zuweilen beträchtliche Acetylzahlen (s. Tabelle 175, S. 798), die meisten übrigen Öle haben Acetylzahlen unter 10. Beim Ranzigwerden oder Blasen der Öle mit Luft (S. 926) steigen die Acetylzahlen teils durch Verseifung (Bildung von Di- und Monoglyceriden), teils durch Oxydation (Bildung von Oxysäuren).

Bestimmungsmethoden.

α) Deutsche Einheitsmethode, Wizöff (Verseifungszahl-Differenzverfahren). 6—8 g Fett werden mit der doppelten Menge Essigsäure-anhydrid 2 h in einem Acetylierungskolben mit eingeschlifffenem Kühlrohr gekocht. Die Mischung wird in 50—100 ccm benzolfreiem, unter 80° siedendem Benzin gelöst und in einem Scheidetrichter mit je 25 ccm 50%iger Essigsäure mehrmals gewaschen, bis sich beim Verdünnen des Waschwassers mit der zehnfachen Menge Wasser weder eine Trübung noch ein Essigsäure-anhydridgeruch bemerkbar macht. Bei hochschmelzenden Acetylprodukten ist unter Umständen eine größere Menge Benzin zur Lösung erforderlich und das Auswaschen in der Wärme vorzunehmen. Nach Entfernung des Essigsäure-anhydrids wird die Lösung des Acetylproduktes mit Wasser essigsäurefrei gewaschen. Nach dem Abtreiben des Benzins wird das Acetylprodukt durch ein doppeltes, trockenes Filter filtriert. (Praktischer erscheint es, die Benzinlösung des Acetylproduktes mit Na_2SO_4 zu trocknen, zu filtrieren und einzudampfen.)

Sowohl vom ursprünglichen als auch vom acetylierten Fett werden die Verseifungszahlen bestimmt.

Berechnung. Wegen der bei der Acetylierung eintretenden Gewichtszunahme ist die Acetylzahl nicht einfach gleich der Differenz der Verseifungszahlen des acetylierten (AVZ.) und des nichtacetylierten Fettes (VZ.), sondern es wird (vgl. S. 781)

$$\text{AcZ.} = \text{AVZ.} - \frac{\text{VZ.} \cdot G}{G + 42} \quad (5)$$

$$\text{OH-Z.} = \frac{\text{AVZ.} (G + 42)}{G} - \text{VZ.} \quad (6)$$

Durch Kombination dieser Gleichungen mit den Gleichungen (1) und (2), S. 781, erhält man¹

$$\text{AcZ.} = (\text{AVZ.} - \text{VZ.}) / (1 - 0,00075 \cdot \text{VZ.}) \quad (7)$$

$$\text{OH-Z.} = (\text{AVZ.} - \text{VZ.}) / (1 - 0,00075 \cdot \text{AVZ.}) \quad (8)$$

Durch vorstehende Arbeitsweise vermeidet man verschiedene Fehlerquellen, welche den älteren Verfahren anhafteten. Z. B. wurden bei der ersten, von Benedikt und Ulzer² angegebenen Methode nicht die Neutralfette, sondern die aus den Fetten abgeschiedenen, nicht flüchtigen Fettsäuren acetyliert, weil nur der Gehalt an Oxysäuren, nicht an Mono- oder Diglyceriden bestimmt werden sollte. Beim Kochen der freien Fettsäuren mit Essigsäure-anhydrid tritt aber bekanntlich (s. S. 679) nach und nach Anhydrierung der Säuren ein³; bei Gegenwart von Oxysäuren — zu deren Bestimmung das Verfahren ja gerade dienen soll — kann ferner eine innere Veresterung (Lactonisierung oder Estolidbildung) an Stelle der Acetylierung schon beim Trocknen der Säuren vor der Einwaage, besonders aber beim Acetylieren selbst eintreten. Bestimmt man nun weiter die Acetylzahl nach dem ursprünglichen Verfahren durch Neutralisation des Acetylprodukts (Acetylsäurezahl) und Ermittlung seiner Esterzahl (Acetylzahl), so verursacht etwaige Lactonisierung zu hohe Acetylzahlen, weil das Äquiv.-Gew. des

¹ E. André: Compt. rend. Acad. Sciences **172**, 984 (1921).

² Benedikt u. Ulzer: Monatsh. Chem. **8**, 40 (1887).

³ Lewkowitsch: Journ. Soc. chem. Ind. **9**, 660 (1890).

zur Einwaage gelangenden Lactons um 60 Einheiten kleiner ist als das des wirklichen Acetylprodukts; Fettsäure-anhydride täuschen sogar bei völlig hydroxylfreien Substanzen positive Acetylzahlen vor.

Bei der ersten, von Lewkowitsch¹ vorgeschlagenen Änderung, der direkten Bestimmung der gebundenen Essigsäure durch Verseifung des Acetylprodukts, Ansäuern mit Schwefelsäure, Abdestillieren der in Freiheit gesetzten Essigsäure mit Wasserdampf und Titration des Destillats mit NaOH, würden hingegen lactonisierte Oxy Säuren zu niedrige Acetylzahlen liefern, während Fettsäure-anhydride — abgesehen von einer kleinen Verminderung des Gewichts des Acetylprodukts — nicht stören.

Den gleichen Fehlerquellen unterliegt auch die weitere, von Lewkowitsch vorgeschlagene Modifikation, die sog. „Filtrationsmethode“, bei welcher das Acetylprodukt (etwa 3—5 g) mit einer gemessenen Menge (z. B. 50 ccm) 1-n alkoholischer KOH verseift, die Seife nach Abdampfen des Alkohols in CO₂-freiem Wasser gelöst und mit einer der zugesetzten Laugenmenge genau äquivalenten Menge 1,0-n Schwefelsäure (oder einen kleinen, genau gemessenen Überschuß, z. B. 1 ccm) zersetzt wird. Die von den abgeschiedenen wasserunlöslichen Fettsäuren abfiltrierte Flüssigkeit enthält dann die ursprünglich gebundene Essigsäure in freier Form; Titration des Filtrats mit Lauge ergibt demnach (unter Berücksichtigung des etwa angewandten Schwefelsäureüberschusses) unmittelbar die Acetylzahl. Zu den oben erwähnten Fehlerquellen tritt hier aber unter Umständen noch die Gegenwart niedriger Fettsäuren als störend hinzu, da die Grenze zwischen „wasserlöslichen“ und „wasserunlöslichen“ Fettsäuren sich ja nicht ganz scharf ziehen läßt.

Eine Hauptfehlerquelle der älteren Verfahren bildet die Entfernung des überschüssigen Essigsäure-anhydrids. Diese wurde entweder durch wiederholtes Auskochen des Acetylprodukts mit sehr viel Wasser (Benedikt-Ulzer, Lewkowitsch) oder durch Auf- bzw. Durchblasen eines Luft- oder CO₂-Stromes durch das Acetylprodukt bei etwa 100° (Normann, Elsbach) bewirkt. Essigsäure-anhydrid wird aber erfahrungsgemäß von Fetten usw. hartnäckig zurückgehalten und von Wasser allein nur schwer zersetzt; die so gewonnenen Acetylprodukte enthalten daher oft noch kleine Mengen Essigsäure-anhydrid, die wegen des kleinen Äquiv.-Gew. (51) verhältnismäßig hohe Acetylzahlen vortäuschen können. André² schlägt daher zur rostlosen Befreiung des Acetylproduktes vom Essigsäure-anhydrid vor, nach beendeter Acetylierung 25 ccm Xylol zuzusetzen, dieses unter Steigerung der Badtemperatur bis auf 175° wieder abzudestillieren und die gleiche Operation noch zweimal zu wiederholen. Dieses Verfahren ist vielleicht seiner Einfachheit wegen, dem Ausschütteln des Essigsäure-anhydrids mit 50%iger Essigsäure nach der deutschen Einheitsmethode vorzuziehen³.

Letzteres Verfahren⁴ beruht darauf, daß Essigsäure-anhydrid in Benzin nur wenig löslich, mit verdünnter Essigsäure (40% und mehr) dagegen bei Zimmertemperatur in jedem Verhältnis mischbar ist. Umgekehrt sind wiederum die in der Fettanalyse in Frage kommenden Essigsäureester (mit Ausnahme des hier weniger in Frage kommenden Triacetins) in Benzin leicht löslich, in 50%iger Essigsäure dagegen nicht.

Als wesentliche Fehlerquelle des von Lewkowitsch⁵ eingeführten Verfahrens, statt der freien Fettsäuren die Neutralfette zu acetylieren, wurde früher die beim Kochen der Fette mit Essigsäure-anhydrid angeblich eintretende Umesterung der Triglyceride zu essigsäurehaltigen gemischtsäurigen Glyceriden angesehen, welche z. B. bei scheinbar reinem Tristearin erhebliche Acetylzahlen vorgetäuscht haben sollte⁶. Dieser von

¹ Lewkowitsch: l. c.

² André: Bull. Soc. chim. France [4] **37**, 335 (1925); C. **1925**, I, 2196.

³ S. Marks u. R. S. Morrell: Analyst **56**, 428 (1931), erhielten allerdings nach dem Verfahren von André unbefriedigende Resultate.

⁴ Holde u. Bleyberg: Ber. **60**, 2499 (1927).

⁵ Lewkowitsch: Journ. Soc. chem. Ind. **16**, 503 (1897).

⁶ Willstätter u. Madinaveitia: Ber. **45**, 2827 (1912).

Lewkowitsch¹ sogleich angezweifelte Befund wurde jedoch später² als irrtümlich aufgeklärt. Reines Tristearin und Tripalmitin werden beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid nicht in geringsten verändert.

β) Verfahren von Grün. Durch Acetylierung des Neutralfettes erhält man nur den Gesamtgehalt an Hydroxylverbindungen (als Acetyl- oder OH-Zahl), ohne daß man erkennen kann, ob Oxysäuren oder Di- bzw. Monoglyceride vorliegen. Da eine Acetylierung der freien Säuren mit den oben erwähnten Fehlern behaftet ist, empfiehlt Grün³ zur Bestimmung der durch Oxysäuren allein hervorgerufenen Acetylzahl die Überführung der Glyceride in Methylester (durch direkte Umesterung) und Bestimmung der Acetylzahl bzw. OH-Zahl der letzteren. Ebenso ist auch zu verfahren, wenn freie Fettsäuren auf Oxysäuregehalt zu prüfen sind.

Das Fett wird mit der gleichen oder mehrfachen Menge absolutem Methanol unter Zusatz von 1—2% Schwefelsäure (für freie Fettsäuren besser 3%) 8—12 h oder bei größerem Alkoholüberschuß 3—4 h gekocht, die Mineralsäure neutralisiert, der Alkohol abgetrieben und das gewaschene Estergemisch getrocknet. Von letzterem bestimmt man die Acetyl- oder OH-Zahl, aus welcher sich die OH-Zahl der freien Säuren zu

$$\text{OH-Z.-Säure} = \text{OH-Z.-Ester} \cdot \frac{\text{Mol.-Gew. Ester}}{\text{Mol.-Gew. Säure}}$$

berechnet.

Gegenwart niederer Säuren wirkt bei diesem Verfahren wegen der Flüchtigkeit ihrer Ester störend.

Die Differenz zwischen den OH-Zahlen des neutralen bzw. entsäuerten Fettes und des aus dem Fett erhaltenen Methylestergemisches entspricht mit einer für die Praxis ausreichenden Genauigkeit⁴ dem Gehalt an Di- und Monoglyceriden.

Bei Gegenwart größerer Mengen von Unverseifbarem empfiehlt es sich, dessen Acetylzahl gesondert zu bestimmen.

γ) Die Hydroxylzahlbestimmung nach Normann⁵ sei wegen ihrer einfachen Ausführung beschrieben; infolge ungenügender Entfernung des Essigsäure-anhydrids fallen aber die Resultate leicht etwas zu hoch aus⁶.

2 g Substanz (neutrale Fette oder Methylester) werden acetyliert; das überschüssige Acetanhydrid wird auf dem Wasserbade durch einen kräftigen, auf die Oberfläche geleiteten Kohlensäurestrom verjagt ($\frac{1}{2}$ h) und die mit Äther und Wasser (je 5 ccm) verdünnte Mischung genau mit 0,1-n Lauge neutralisiert. Anschließend bestimmt man die Esterzahl des Acetylproduktes ohne Neueinwaage, so daß der Laugenverbrauch auf 1 g des Ausgangsmaterials zu beziehen ist. Die Differenz gegenüber der Esterzahl des Ausgangsmaterials ergibt unmittelbar die OH-Zahl.

δ) Noch einfacher ist der Vorschlag Elsbachs⁷, die bei der Acetylierung auftretende Gewichtszunahme nach Abtreiben des überschüssigen Essigsäure-anhydrids und der gebildeten Essigsäure direkt zu ermitteln. Über die Nachprüfung dieses Verfahrens von anderer Seite ist indessen noch nichts bekannt geworden, so daß über seine Zuverlässigkeit kein Urteil abgegeben werden kann.

¹ Lewkowitsch: Chemical Technology and Analysis usw., 5. Aufl., Bd. 1, S. 430, Fußn. 1. 1913.

² Holde u. Bleyberg: Ber. 60, 2497 (1927); W. Bleyberg: Diss. Techn. Hochsch. Berlin 1930.

³ Grün: Öl-Fett-Ind. Wien 1, 365 (1919).

⁴ Die Äquiv.-Gew. der Methylester und der Triglyceride sind nahezu gleich, so daß eine Umrechnung nicht erforderlich ist.

⁵ W. Normann: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 19, 205 (1912).

⁶ Holde u. Bleyberg: l. c.

⁷ Elsbach: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 235, 288 (1923).

e) Das Verfahren von Verley und Bölsing¹ (s. auch unter Glycerinbestimmung, S. 842) wurde zwar bisher in der Fettanalyse kaum angewandt, dürfte aber für säurefreie Fette, auch Methyl- oder Äthylester, sehr brauchbar sein. Es besteht in der Acetylierung der Substanz mit einer gemessenen überschüssigen Menge Essigsäure-anhydrid bei Gegenwart von Pyridin, wozu bereits lstd. Erhitzen auf 100° genügt, Zersetzung des überschüssigen Essigsäure-anhydrids durch Wasserezusatz und Rücktitration der freien Essigsäure. Die Isolierung des Acetylprodukts nebst den hiermit verbundenen Fehlerquellen wird also vermieden.

Man löst 120 g frisch destilliertes (wasser- und essigsäurefreies) Essigsäure-anhydrid in 880 g absolut wasserfreiem Pyridin (durch Destillation über festem NaOH oder P₂O₅ entwässert, Siedepunkt > 114°, Anwesenheit der Homologen, Picolin usw., stört nicht). Die Lösung enthält eine sehr reaktionsfähige Additionsverbindung aus Pyridin und Essigsäure-anhydrid, die z. B. bei Zusatz von kaltem Wasser augenblicklich in Pyridin und Essigsäure zerfällt, während, wie oben erwähnt, Essigsäure-anhydrid sonst durch Wasser nur schwer angegriffen wird. 10 ccm dieser Lösung verbrauchen (nach Zersetzung durch Wasser) zur Neutralisation etwa 48 ccm 0,5-n NaOH. Unter Berücksichtigung des erforderlichen Überschusses genügen sie also zur Acetylierung von etwa 12 Milli-Äquivalenten einer Hydroxylverbindung, z. B. 3,6 g Tricäolin. Aus der erwarteten Hydroxylzahl berechnet sich die Einwaage zu etwa $e = 662/\text{OH-Z. g}$.

In einem Erlenmeyerkolben mit aufgeschliffenem Kühlrohr werden e g Substanz abgewogen und mit 10 ccm der Essigsäure-anhydrid-Pyridinlösung (am besten mit einer automatischen Pipette abzumessen) 1 h auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. (Daneben Blindprobe mit 10 ccm Essigsäure-anhydridlösung.) Nach Abkühlen der Probe setzt man wenigstens 10 ccm ausgekochtes destilliertes Wasser zu und titriert die freie Essigsäure mit 0,5-n Lauge (Indicator: Phenolphthalein oder Thymolphthalein). Beträgt der Laugeverbrauch beim Blindversuch a ccm, beim Hauptversuch b ccm, so wird $\text{OH-Z.} = 28,055 (a-b)/e$.

Bei Gegenwart freier Fettsäuren wird die Titration der Essigsäure in wässriger Lösung unscharf, da auch die Fettsäuren zunächst etwas Lauge verbrauchen, bis die Hydrolyse der entstandenen Seifen einen Umschlag des Indicators bewirkt. In diesen Fällen dürfte sich Zusatz von mindestens 50 ccm neutralisiertem Alkohol nach der Zersetzung des Essigsäure-anhydrids mit 10 ccm Wasser und Titration der Essigsäure einschließlich der freien Fettsäuren mit alkoholischer Lauge empfehlen. Die wie oben berechnete OH-Zahl wäre sodann um die besonders zu ermittelnde Neutralisationszahl des Fettes zu erhöhen. Systematische Versuche hierüber stehen aber noch aus.

ç) Ein Verfahren der Acetylierung mit einer Lösung von Essigsäure-anhydrid in Acetylentetrachlorid unter Rücktitration des überschüssigen Essigsäure-anhydrids mit Anilin beschreibt T. Somiya². Das gasanalytische OH-Bestimmungsverfahren von Tschugaeff und Zerewitinoff (S. 503) wird in der Fettanalyse kaum benutzt.

D. Eigenschaften der festen und flüssigen Fette.

Die nachstehenden Tabellen 172–177 geben einen Überblick über die durchschnittlichen Eigenschaften und die Zusammensetzung der wichtigeren Fette und fetten Öle³.

¹ Verley u. Bölsing: Ber. 34, 3354 (1901); Holde, Bleyberg u. Brilles: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28, 27 (1931).

² T. Somiya: Journ. Soc. chem. Ind. Japan 1930, Suppl., 140; vgl. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 37, 214 (1930).

³ Ergänzt und kontrolliert unter Mitwirkung von H. Lindemann, Hamburg, und unter Benutzung von Halden-Grün: Analyse 2 (1929), zum Teil auch von Ubbelohde: Handbuch, 2. Aufl., Bd. 2, I. Abt. 1932, soweit nicht Originalquellen angegeben sind.

Tabelle 172. Pflanzliche

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosität	η_{40}^{20}	d_{15}^{15} g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Acet- tyl- zahl
Dikafett <i>Beurre de Dika</i> <i>Dika Fat</i> <i>Sego di dika</i> Aus den Samen von <i>Irvingia gabonensis</i> . Von der Westküste Afrikas	—	1,449 bis 1,450	914/920	35/40	241/250	2/10	0,4/1,2 PZ. 1,4/1,8 (5,5) ¹	—
Japanwachs (Japantalg) <i>Suif de Japon</i> <i>Japan Tallow</i> <i>Cera giapponese</i> Von den Beeren des Lackbaumes	—	1,457 bis 1,459	963/1006	45/50 Schmp. 50/54	207/238	4/15	1/3	(27/31) ²
Cocosfett (Cocosnußöl) <i>Beurre de Coco</i> <i>Coco nut Oil</i> <i>Burro di coco</i> Aus dem getrockneten Kern der <i>Cocos nucifera</i> ⁴ (Coprah)	$E_{20}=3,1$	1,448 bis 1,450	919/937 meist 924/925	14/25 Schmp. 20/28	246/268 raff. 254/262	7/10 RhZ. 6/10	6/8,5 PZ. 16 bis 20,5	1/12
Tucuma-Kernfett <i>Huile d'Amande de Tucume</i> <i>Tucuma Kernel Oil</i> <i>Olío di noce di Tucum</i> Aus den „Tukan-“ oder „großen Panama“-Nüssen von <i>Astrocaryum Tucuma</i> (Kolumbien, Westindien, Brasilien)	—	1,450	864/867 bei 100°	27,5 Schmp. 30/35	249/253	8,4—11,6	3,5/3,8 PZ. 5,9	—
Palmkernfett (Palmkernöl) <i>Huile de Palmiste</i> <i>Palm Nut Oil</i> <i>Palm Kernel Oil</i> <i>Sego di noce di palma</i> Aus den Kernen der afrikanischen Ölpalme	—	1,450 bis 1,452	925/935	19/24 Schmp. 25/30	239/257 meist um 247	12/17 RhZ. 13/17	4/7 PZ. 8,5/11	2/5
Ucuhubafett ⁵ <i>Graisse d'Ucuhuba</i> <i>Ucuhuba Fat</i> <i>Sego di Ucuhuba</i> Von <i>Myristica becuhyba</i> Humb.	—	1,459 bis 1,462	d_{100}^{100} 912	32/34 Schmp. 39/45	215/224	10/35	1,7/2,7 PZ. 8	—
Babassufett ⁶ <i>Huile de Babassu</i> <i>Babassu Kernel Oil</i> <i>Olío di Babassu</i>	$E_{20}=3,1$	1,449 bis 1,450	925	22/23 Schmp. 22/26	246/253	13/17 RhZ. 15	5,8/6,7 PZ. 10,2 bis 12,5	—
Chinesischer Talg <i>Suif végétale de la Chine</i> <i>Vegetable Tallow</i> <i>Sego di Stillingia</i> (<i>Stillingia sebifera</i>)	—	1,454 bis 1,457	905/924	26/38	„Prima“ 196/206 „Se- cunda“ 201/231	„Prima“ 19/30 „Se- cunda“ 28/41	0,2/1,2	—

¹ Sprinkmeyer u. Diedrichs: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 23, 93 (1912); Ztschr. physiol. Chem. 190, 120 (1930); F. Halle: Diss. Leipzig 1928; C. 1930, II, 2761. ² Öl i. Qualität „Coprahöl“ genannt. ³ Armstrong, Allan u. Moore: Journ. Soc. chem. Ind. 44 T, 1928, I, 707. ⁴ Armstrong, Allan u. Moore: Journ. Soc. chem. Ind. 44 T, 143; C. 1925, II, ⁵ Peckolt: Arch. Pharmazie 157, 157, 285 (1861); 158, 14 (1861); Nördlinger: Ber. 18, 2617 Pettind. 41, 401, 419 (1921). ⁶ Heiduschka u. Agsten: Journ. prakt. Chem. 126, 53 (1930); Talg, durch Abschmelzen der äußeren Talgschicht mit Wasserdampf gewonnen; „Secunda“ =

feste Fette.

Literaturangaben entnommenen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelzpunkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.	Jod- zahl		
94/95	40/41	33/39	216 bis 218	3-14,5	Laurinsäure etwa 19; Myristinsäure und höhere Homologe 65-69; Ölsäure bis etwa 10; Glycerin 13; Unverseifbares 0,7-1,4	Angenehm süßlicher Geschmack.
89/91	56/62	53/59	257 bis 265	—	Wasserlösliche Säuren 4,7-6 (wahrscheinlich Isobuttersäure). Vorwiegend Palmitinsäure, wenig Stearin- und Ölsäure; Dicarbonsäuren etwa 1 (Japansäure und deren Homologe) ² . Unverseifbares 0,4-1,6	Hellgelb bis tiefgelb oder grünlich. Talgartig riechend.
82/92	24/27	16/25	196 bis 211	8/10	Capronsäure 0,2-2,0; Caprylsäure 6-9,5; Caprinsäure 4,5-10,7; Laurinsäure 45-51; Myristinsäure 16,5 bis 20; Palmitinsäure 4,3 bis 7,5; Stearinsäure 0,8-5; Ölsäure 2-10,2; Linolsäure 1 ⁶	Geruchstoffe (neben niederen Fettsäuren) vor allem Methyl-nonylketon und -carbinol. 1 Vol. Öl löst sich in 2 Vol. Alkohol von 90% bei 60°.
94	28,6	23/30	218	—	—	A-Zahl 27,4 bis 27,5; B-Zahl 2,45 bis 2,75. Tiefgelb. Geruch und Geschmack ähnlich dem des Palmkernfettes.
89	25/29	20/26	211 bis 223	12/16*	Capronsäure bis 2; Caprylsäure 3-5; Caprinsäure 3 bis 6; Laurinsäure 50-55; Myristinsäure 12-16; Palmitinsäure 7-9; Ölsäure 4 bis 16; Linolsäure 1 ⁶ ; Unverseifbares 0,1-0,6	Weiß; angenehmer Geruch und nußartiger Geschmack. A-Zahl 16,0-16,8; B-Zahl 1,8-1,9.
93	42/46	43	245	10*	Glyceride der Myristin- und Ölsäure. Bis 21% flüssige Säuren (Unverseifbares 0,1 bis 3,9, Petrolätherunlösliches; harzige Substanz)	Giftig, gibt mit konz. H ₂ SO ₄ fuchsinrote Färbung. Gelb bis braun, von honigartigem Geruch.
88	24/26	23/24	218	16/17	Capronsäure 0,1; Caprylsäure 6,5; Caprinsäure 2,7; Laurinsäure 45,8; Myristinsäure 20; Palmitinsäure 6,9; Ölsäure 18,1	Gelblichweiß. Geruch und Geschmack dem des Cocosfettes ähnlich. In der Margarinefabrikation an Stelle von Cocos- oder Palmkernfett verwandt.
96	45/54	53/57	263 bis 271	30/46 (55)	Feste Fettsäuren 55-60, vorwiegend Palmitinsäure; Ölsäure	Weiß, graugelb bis erngelb (Talgschicht der Samen) ⁹ .

C. 1912, II, 374. ² Fels: Seifenfabrikant 36, 141 (1916). ³ B. Flaschenträger u. F. Halle: Qualität wird — unabhängig von der Herkunft — „Cochinöl“, Öl 2. Qualität „Ceylonöl“, Öl 3. 63 (1925); C. 1926, II, 106; Taylor u. Clarke: Journ. Amer. chem. Soc. 49, 2829 (1927); C. 435; Bömer u. Schneider: Ztschr. Unters. Nahr. u. Genussmittel 47, 61 (1924); C. 1924, I, 2882 (1885); Valenta: Ztschr. angew. Chem. 2, 3 (1889); Holde u. Bleyman: Ztschr. Dtsch. Öl-Freie: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 31, 216 (1924). ⁹ „Prima“ Qualität = reiner Gemische von Talg und Öl aus Pressung oder Extraktion der Samen.

Fortsetzung

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosität	n_D^{40}	d_{15}^4 g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Acety- zahl
Kakaobutter ¹ <i>Beurre de Cacao</i> Cacao Butter <i>Burro di Cacao</i> „Preßbutter“ der Kerne	$E_{40}=3,5$	1,456 bis 1,458	945/976	21/27 Schmp. 32/36 ⁴	192/202 meist 192/196	34/38 RhZ. 32/35	0,1/0,4	—
Dgl. „Extraktions- butter“ oder mit „Extraktionsbutter“ ver- schnittene „Preßbutter“	—	1,457 bis 1,458	—	Schmp. 32,4 bis 34,2	—	36,5 bis 40,6 RhZ. 33,8—36	—	—
Muskatbutter <i>Beurre de Muscade</i> Nutmeg Butter <i>Burro di noce moscata</i> Aus dem Samen von <i>Myristica fragrans</i>	—	1,466 bis 1,470	945/966	39/42 Schmp. 38/51	172/179	31/59	1/4,2	—
Palmöl, Palmfett <i>Huile de Palme</i> Palm Oil <i>Olio di palma</i> Fruchtfleischöl der afrikanischen Ölpalme	—	1,453 bis 1,456	921/947 meist 921/925	31/41	196/210	43/58 meist 51/57	0,4/1,9	18 ⁴
Kanyabutter ⁷ (Sierra Leone Butter) <i>Beurre de Kanya</i> <i>Lamy Butter</i> Von Pentadesmabutteraceae	—	1,455 bis 1,456	916 bei 30°	20—38,5	186/197	42/46	0,3	—
Sheafett (Galambutter) <i>Beurre de Karité</i> <i>Shea Butter</i> <i>Burro di Shea</i> Von <i>Bassia Parkii</i> , Westafrika	—	1,463 bis 1,466	917/918	17/27 Schmp. 23/32	186/196	49/62 meist nahe 60 RhZ. 48	1/4	—
Illipetalg <i>Beurre d'Illipé</i> <i>Illipé-Butter</i> <i>Burro di Illipe</i> Aus dem Samen von <i>Bassia longifolia</i> , Indien, Ceylon	$E_{40}=3,3$	1,459 bis 1,462	917	17/22 Schmp. 25/29 (36 bis 37) ¹⁰	186/203	50/64	1,4/3,6	—
Mowrahfett ¹² <i>Beurre de Mowrah</i> <i>Mowrah Butter</i> <i>Burro di Moora</i> Aus dem Samen von <i>Bassia latifolia</i> (Illipe latifolia) Indien	$E_{40}=$ 3,1—3,7	1,458 bis 1,461	920/925	18/25 Schmp. 25/42	187/195	53/68 meist 58/63 RhZ. 48	0,2/1,7	—

¹ H. Fincke: Die Kakaobutter und ihre Verfälschungen, Wiss. Verlags-Ges. Stuttgart 1929; beim Erstarren erst nach längerer Zeit (unter Umständen mehreren Wochen) ihre endgültige Begehalt von extrahierter Butter und der Bohne s. B. Rewald u. H. Christlieb: Chem.-Ztg. 55, Journ. Soc. chem. Ind. 49 T. 363 (1930); C. 1930, II, 3213. ⁴ Die besseren Sorten (soft): Lagos, an freier Fettsäure (hard) durch starke Oxydationsmittel aufhellbar (Kongöle). ⁷ Grimme: Unters. Nahr.- u. Genußmittel 28, 247 (1914). ⁸ Berg u. Angerhausen: ebenda 27, 723 (1914); chem. Ind. Japan (Suppl.) 32, 365 B (1929); C. 1930, I, 1398. ¹² Kobayashi: Chem. Umschau 27, 135 (1914); C. 1914, I, 1439.

der Tabelle 172.

Literaturangaben entnommenen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelzpunkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.	Jod- zahl		
95/96	47,5 bis 52	45/51	275 bis 282	36/39	Palmitinsäure 23–25; Stearinsäure 31–34,5; Ölsäure 39–43; Linolsäure etwa 2; Unverseifbares 0,25–0,8 ¹	Charakteristischer Geruch (Näheres s. S. 818).
—	—	—	—	—	—	—
83	42/49	40/45	—	32*	Zusammensetzung sehr wechselnd. Etwa Myristinsäure 73; Stearinsäure 6; Ölsäure 3; Linolsäure 0,5; ätherisches Öl 1–12. Unverseifbares 5,5; Harze 2	Gelbes bis rötliches Fett vom Geruch und Geschmack der Muskatblüten. Meist hohe Säurezahl (19–45).
94/99	44/50	35/49	264 bis 274	49/63 flüssige Säuren 95/99	Kongo- und Kamerunöl: Palmitinsäure etwa 40; Ölsäure 40–45; Linolsäure 8–11. Drowinöl: Palmitinsäure 33; Ölsäure 50; Linolsäure 8. Die Öle enthalten ferner: Stearinsäure 3,6–7; Myristinsäure 1–2,5. Der größte Teil des Palmöles besteht aus Monooleodipalmitin und Dioleopalmitin ²	Orangegeil bis schmutzig dunkelrot ³ . Vepchenartiger Geruch (Oxydationsprodukt des Geruches).
95/96	57/60	54/57	280	43/47	Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure, 0,9 Unverseifbares (1 Probe)	Weiß bis goldgelb, etwas fester als Butter. Schwacher, angenehmer Geruch. Speisefett der Eingeborenen (Liberia, Guinea, Leone).
94/97	51/57	47/54	280 bis 295	53/64	Feste Säuren (vorwiegend Stearinsäure) 34–45; flüssige (Ölsäure) 50–60. Unverseifbares 2–10 ⁴ , darin ein alkohollöslicher Kautschuk-Kohlenwasserstoff „Kariten“ ⁵ (vgl. S. 638)	Grauweiß bis gelblich [α] _D = +3 bis 3,2.
94/95	39/46	36/42	292	52/56 und höher	Feste Säuren (vorwiegend Palmitin- und Stearinsäure) etwa 40; Ölsäure 51; Linolsäure 9. Unverseifbares 6,4. Darin dem Cholesterin oder Sitosterin isomerer Alkohol und Kohlenwasserstoff „Illipin“ ¹¹	Hellgelb.
93/95	39/55	38/52	295	meist 47/59*	Palmitin- und Stearinsäure 34–36; Ölsäure 63–66. In einem Falle Myristinsäure 16; Palmitinsäure 20,6; Stearinsäure 2; Ölsäure 40,2; Linolsäure 13,3. Unverseifbares etwa 2	Salbenartig, gelb bis gelbgrün. Wird leicht ranzig. Nußähnlicher Geruch [α] _D = +1,12.

H. P. Kaufmann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 37, 305 (1930). ² Erlangt schaffenheit. Vor Bestimmung des Schmelzpunktes daher nicht schmelzen! ³ Über Phosphatid-393 (1931). ⁴ Lewkowitsch: Chem. Technol., 6. Aufl., 1, 443 (1921). ⁵ Hilditch u. Jones: Old Calabar und Dahomeyöle, durch Luft bleichbar; schlechtere Qualitäten mit hohem Gehalt Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 17, 263 (1910); Wagner, Muesmann u. Lampart: Ztschr. 28, 73 (1914). ⁶ K. H. Bauer u. G. Umbach: Ber. 65, 859 (1932). ¹⁰ Tsujimoto: Journ. Soc. Fette, Öle, Wachse, Harze 30, 59 (1923). ¹¹ Diedrichs: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel

Fortsetzung

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosi- tät	n_D^{20}	d_{15} g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Acce- tyl- zahl
Lorbeerfett <i>Huile de Laurier</i> <i>Laurel Oil</i> <i>Burro di lauro</i> Aus den Beeren des Lorbeers	—	1,464 bis 1,474	926/953	24/25 Schmp. 31/36	197/215	66/82 (65—96)	1/6	5
Chaulmoografett* <i>Huile de Chaulmougra</i> <i>Chaulmoogra Oil</i> <i>Olivo di Chaulmoogra</i> Öl v. <i>Taractogenes Kurzii</i> [<i>Hydnocarpus Kurzii</i>] ¹	—	1,475 bis 1,477	957	gepreßt 9/14 extra- hiiert 18/20	197/215	95—105 RhZ. 98	3,6	—
Hydnocarpusöl (Marattifett, fälschlich auch als Cardammumfett bezeichnet) <i>Huile de Hydnocarpus</i> <i>Hydnocarpus Oil</i> <i>Olivo di hydnocarpus</i> Von <i>Hydnocarpus</i> <i>Wightiana</i>	—	1,472 bis 1,479	963	11/18	197/208	92—102	0,9	(7,6)

Tabelle 173. Pflanzliche

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosi- tät	n_D^{20}	d_{15} g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Acce- tyl- zahl
Olivensöl, Baumöl <i>Huile d'Olive</i> <i>Olive Oil</i> <i>Olivo d'Olive</i> Aus dem Fleisch der Oliven (Bari-, Provence-, Gallipoliöl usw.)	E_{20} 11/13 E_{50} 4	1,467 bis 1,471	kalt ge- preßt 914/919, heiß ge- preßt 920/929	je nach Gehalt an festen Säuren 0 bis — 9	189/196 (185), meist nahe an 190	75/88, gute Öle meist 80/85 +, RhZ. 71/77	0,1/0,8	min- dere oder ältere Öle 5/11
Olivenkernöl ⁴ <i>Huile de Noyau d'Olive</i> <i>Olive Kernel Oil</i> <i>Olivo di noccioli d'oliva</i>	—	bei 25° 1,468 bis 1,469	918/928	—	181 bis 188,5	82/88	1,6/2,4	(22)

¹ Heiduschka u. Müller: Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. 268, 114 (1930);
² Öle anderer *Hydnocarpus*-arten: Lukraboöl, Gorlisamenöl, s. Grimme: Chem. Revue üb. d. wirtsch. 60, 31 (1912); C. 1912, I, 1665.

der Tabelle 172.

Literaturangaben entnommenen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelzpunkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.	Jod- zahl		
84/95	14	8/15	277 bis 280	82/89	In einem Falle ¹ Laurin- säure 30; Palmitinsäure 11; Ölsäure 39,8; Linolsäure 18,8 (Myristinsäure fehlt). Außer- dem Methylalkohol	Grün. Rohöl färbt sich mit Furfurol und Salzsäure vio- lett bis weinrot. In siedendem Alkohol völlig löslich. In der Tierheilkunde benutzt. Cha- rakteristischer Geruch (äthe- risches Öl).
95,5	44 bis 47,5	21 bis 41,5	272 bis 296	96—111	Gesättigte Säuren vorwie- gend Palmitinsäure, unges. Chaulmoogra- und Hydno- carpussäure, Isogadolein- säure (C ₂₇ H ₅₄ O ₂), Taractogen- säure ² (C ₂₆ H ₅₀ O ₂), „Arachin- säure“. Säuren: $[\alpha]_D^{30} = +43-58^\circ$	Gelb bis hellbraun. Geruch nach Terpentin. In 3—4 Vol. 70 % igen Alkohols löslich. 3 g bewirken Vergiftungs- erscheinungen. Häufig fälsch- lich als Gynocardiaöl be- zeichnet. Therapeutische Ver- wendung bei Lepra und Tuberkulose. $[\alpha]_D^{30} = +43,5-51,2^\circ$.
95,5	41/44	40/42	273	102 bis 106	Von ungesättigten Säuren vorwiegend Hydnocarpus- und Chaulmoogra-säure, so- wie eine homologe Säure C ₂₁ H ₄₂ O ₂ . Säuren der Linol- und Linolensäure-Reihe: 0,4—1 Unverseifbares	$[\alpha]_D^{30} = +51,2$.

nichttrocknende Öle.

Literaturangaben entnommenen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelz- punkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.	Jod- zahl		
94/96	22/31 (kahl- formi- sche Öle 19/23)	21/27	279 bis 286	86/90, flüssige Säuren 93—104	Palmitinsäure 7—10; Stea- rinsäure 2—4; Myristinsäure Spur; Ölsäure 69—84; Li- nolsäure 4—12; Unverseif- bares bis 1,4. In Ölen aus südlichen Gegenden sowie in Nachschlags- und Sulfur- ölen höherer Gehalt an festen Glyceriden	Hellgelb bis dunkelgrün; Ge- schmack milde und ango- nehm. † Tunesische und dalmatini- sche Öle Jodzahl oft > 90.
—	—	—	—	—	Feste Säuren (Palmitin- und Stearinsäure) 10; Ölsäure etwa 80—90	In gewöhnlichem Olivenöl 2. und 3. Pressung mit ent- halten. Kaltgepreßt gold- gelb, heißgepreßt grünlich, extrahiert dunkelgrün. Ge- preßtes Öl schmeckt mandel- ölartig, nicht so mild wie Olivenöl. Süßlicher Geruch.

Fortsetzung

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosi- tät	n_D^{20}	d_{45} g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Ace- tyl- zahl
Ricinusöl ¹ <i>Huile de Ricine</i> <i>Castor Oil</i> <i>Olio di ricino</i>	$E_{10} =$ 139/140 $E_{20} =$ 17/18 $E_{100} =$ 2,7	1,477 bis 1,479	950/974	-10 bis -18	176/191	81/86 (90) RhZ. 82	0,2/0,3 (1,1 bis 2,8)	146/156
Kapoköl ¹ <i>Huile de Kapok</i> <i>Kapok Oil</i> <i>Olio di kapok</i> Aus dem Samen des ge- meinen Wellbaumes	$E_{20} =$ 11,5	1,469 bis 1,471	920/923	Schmp. 26,2 bis 31,6†	189/197 (205)	85-98 ⁴	0,1/0,6	-
Erdnußöl <i>Huile d'Arachide</i> <i>Arachis Oil</i> <i>Olio di arachide</i>	$E_{20} =$ 10/12	1,460 bis 1,472	911/925	-2/ +3	180/197, meist um 191	86/98 (103) RhZ. 70/78	0,4/1,6	3,4/9
Teesaatöl ⁶ <i>Huile de Thé</i> <i>Tea Seed Oil</i> <i>Olio di the</i> (<i>Camellia theifera</i>)	-	1,468 bis 1,471	917/927	-5/-12	188/196	88/93	0,14 bis 0,7	-
Tsubakiöl ⁷ <i>Huile de Tsubaki</i> <i>Tsubaki Oil</i> <i>Olio di tsubaki</i> (<i>Camellia japonica</i>)	-	1,468 bis 1,469	916/917	-15 bis -21	188/193	80/82	etwa 0,5	-
Mandelöl <i>Huile d'Amande</i> <i>Almond Oil</i> <i>Olio di mandorle</i>	-	1,470 bis 1,472	914/920	-10 bis -21	190/196 (183), meist um 191	93-105 RhZ. 78/85	0,2/0,5	5/10
Aprikosenkernöl <i>Huile d'Abricotier</i> <i>Apricot Kernel Oil</i> <i>Olio di albicocche</i>	-	1,471 bis 1,475	915/921	-4 bis -22, meist -20	188/198	96-109 RhZ. 80	0,1 PZ. 0,3	-
Pfirsichkernöl <i>Huile de Pêcher</i> <i>Peach Kernel Oil</i> <i>Olio di pesche</i>	-	1,472 bis 1,473	918/923 (DAB. 6: d_{40} 911/916)	-20 bis -23	189/195 (DAB. 6: 190/195)	92-110 (DAB. 6: 95/100 Wink- ler)	-	-

u. G. Kirsten: Pharmaz. Zentralhalle 71, 81 (1930). * Flammpunkt des zur Fettsäure benutzt; Ver. Chem. Werke Charlottenburg; Connstein, Hoyer u. 16, 728 (1902); Sprinkmeyer u. Dieckmann: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genussmittel u. Harzind. 20, 248 (1913); Besson: Mitt. Lebensmittelunters. Hygiene 5, 303 (1914); C. 1914, Jodzahlen (117-129) angegeben. * n-Eikosansäure: W. D. Cohen: Proceed. Sect. Science Kgl. Ber. 62, 177 (1929); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 245 (1929); n-Tetrakosan-säure: wie n-Behensäure und Holde u. Godbole: Ber. 59, 36 (1926). Die älteren Literaturan-Säuregemische (vgl. S. 622). * Tsujimoto: Journ. Coll. Engin., Imp. Univ. Tokyo 4, 75 (1908); ebenda. * Nach dem DAB. 6 sollen die Mandelölsäuren bei 15° flüssig bleib und doppelten Volumens Alkohol darf keine Trübung auftreten (Probe auf Oliven-, S. E

der Tabelle 173.

Literaturangaben entnommenen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Fehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelzpunkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.	Jod- zahl		
96	13	3	290 bis 300 (3-6,6)	86/94	Stearinsäure 3-8; Dioxy- stearinsäure 1-3; Ölsäure 3 bis 5; Linolsäure 2-3; Ri- cinsäure 80-85	Mit 95%igem Alkohol in jedem Verhältnis mischbar. In Benzin unlöslich. Mit kleinen Mengen Petroläther (bis zum gleichen Volumen) mischbar. [α] _D ²⁰ = +5,4/9,7°.
95/96	32/36	28/34	277 bis 112, 292 meist 92/99	87 bis 112, meist 92/99	Ölsäure 44,5; Linolsäure 29,5; Palmitinsäure 26; Li- nolensäure: Spuren	Goldgelb bis braun, selten grünlich. Wird gelegentlich als Ersatz für Cottonöl be- nutzt. † Bei 20° Stearinaus- scheidung.
95/96	27/35	22 bis 32,5	280 bis 282	96-103	In weiten Grenzen schwan- kend. Palmitinsäure 4-8,5; Stearinsäure 4,5-6,5; sog. „rohe Arachinsäure“ 4-5°; Ölsäure 51,6-80; Linol- säure 7,4-26	Nachweis s. S. 733
95	33/39 (10/11)	—	280 bis 288	90,8 bis 94,1	88-93 flüssige Säuren	Ungeeignbar; saponinhaltig; gut geeignet für Seifen.
95/96	—	—	283 bis 285	83/84	7 feste, 93 flüssige Säuren (anscheinend nur Ölsäure)	Oft mit Rüb-, Cotton-, Erd- außöl verfälscht. Dient als Schmiermittel für Fein- mechanik.
96/97	12/15	9,5 bis 11,8	278 bis 280	93/96*	Glyceride der gesättigten Fettsäuren 1,5-5,4; der Ölsäure 80,8-83,7; der Linol- säure 14,8-16. Phytosterin (Schmp. 122°) 0,1-0,3	Elaidinierung positiv. Mit Bieberschem Reagens (s.u.) farblos bis schwach gelb*.
95/96	2/15	0-6	280 bis 290	99 bis 108*	—	Elaidinierung positiv. Mit 1 Teil Bieberschem Reagens (je 1 Vol. rauchender HNO ₃ , konz. H ₂ SO ₄ und H ₂ O) auf 5 Teile Öl rot, später dunkelorange.
94	12/19	5/13	276 bis 279	94 bis 102*	Palmitin- und Stearinsäure 15,6; vorwiegend Ölsäure	Mit Bieberschem Reagens (s. o.) schwach rosa, dann dunkelorange. Dient als Mandelölersatz.

Ricinusöl im o. T. 274/275°. Lipase aus dem Samen (bleibt bei kalter Pressung zurück) wird Wartenberg: Ber. 35, 3988 (1902). * Henriques: Chem.-Ztg. 17, 1283 (1893); Philippe: Moniteur 26, 86 (1913); Matthes u. Holtz: Arch. Pharmaz. 251, Heft 5 (1913); Chem. Revue üb. d. Fett-II, 954. * In älteren Arbeiten (Henriques, Philippe u. a.) werden meist bedeutend höhere Akad. Wiss. Amsterdam 28, 630 (1925); n-Behensäure: Holde, Bleyberg u. Rabinowitsch: Säure: ebenda und Jantzen u. Tiedcke: Journ. prakt. Chem. 127, 277 (1930); n-Hexakosan-gaben über sog. „Arachinsäure“ und „Lignocerinäure“ beziehen sich auf unreine Säuren bzw. Prescher: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genussmittel 32, 559 (1916); C. 1917, I, 537. * Prescher: Vermischen mit dem gleichen Volumen Alkohol bei 15° klar gelöst werden; beim Zufügen des und Cottonöl).

Tabelle 174. Pflanzliche

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosität	n_D^{20}	d_{15}^4 g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Ace- tyl- zahl
Rüböl <i>Huile de Colza</i> <i>Rape Oil (Colza Oil)</i> <i>Olivo di colza</i> Von <i>Brassica campestris</i>	$E_{20} =$ 11/15 $E_{50} =$ 4,4	1,472 bis 1,476	910/917	0	167/180 meist 172/175	94—106 RhZ. 77	< 1	2/6 alte Öle bis 42
Weißsenföl <i>Huile de Moutarde Blanche</i> <i>White Mustard Oil</i> <i>Olivo di mostarda bianca</i>	$E_{20} =$ 13	1,470 bis 1,473	912/921	— 8/— 16	170/178	92—122	—	—
Schwarzenföl <i>Huile de Moutarde Noire</i> <i>Black Mustard Oil</i> <i>Olivo di mostarda nera</i>	$E_{20} =$ 12/14	1,474	914/923	— 11 bis — 17,5	173/182	96—107	—	—
Sesamöl <i>Huile de Sésame</i> <i>Sesamé Oil</i> <i>Olivo di sesamo</i>	$E_{20} =$ 10/10,5	1,473 bis 1,476	921/924	— 3/— 6	186/195	103—112 RhZ. 75/77	0,1/0,4 (1,2)	10/11
Bucheckernöl <i>Huile de Faine</i> <i>Beech Nut Oil</i> <i>Olivo di faggio</i>	—	1,471 bis 1,473	920/922	— 17	191/196	104—111 (120)	< 0,1	4
Daturaöl (Stechpfeilsamenöl) * <i>Huile de Datura</i> <i>Datura Oil</i> <i>Olivo di Stramonia</i> von <i>Datura stramonium</i>	—	—	917/923	unter — 12	186/194	109—113	—	—
Kürbiskernöl <i>Huile de Pépins</i> <i>de Citrouille</i> <i>Pumpkin Seed Oil</i> <i>Olivo di zucca</i>	—	1,474 bis 1,475	919/928	— 15 bis — 16	188/196	119—134	0,4/1,8	27/28

Hilditch, Riley u. Vidyarthi: Journ. Soc. chem. Ind. 46 T, 457 (1927). * Hilditch, u. Roser: Journ. prakt. Chem. 104, 137 (1922); C. 1923, I, 1283. * Holde: Chem. Revue 31, 1239 (1910); 33, 311 (1912); Verkade u. Coops jr.: Biochem. Ztschr. 206, 468 (1929).

schwachtrocknende Öle.

Literaturangaben entnommenen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelzpunkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.	Jod- zahl		
94/96	16/22	12/19	306 bis 321	99/106* flüssig 121 bis 126	Myristinsäure etwa 1,5; Stearinsäure 1,6; „Arachinsäure“ 1,5; Ölsäure bis etwa 20; Erucasäure 56–65; Linolsäure 14; Linolensäure 2–3. Ein englisches Rüßöl: Palmitinsäure 1; „Lignocerin-säure“ 1; Ölsäure 32; Erucasäure 50; Linolsäure 15; Linolensäure 1; Unverseifbares 0,5–1,5	Charakteristischer Geruch. Nachweis s. S. 737.
94/96	12/16	9/10	301 bis 310	94/110*	Ein englisches Öl: Palmitinsäure 2; Stearinsäure: Spur; „Arachinsäure“ 1; „Lignocerin-säure“ 1; Ölsäure 28; Erucasäure 53; Linolsäure 14,5; Linolensäure 1	$[\alpha]_D = -9'$. Goldgelb. Brennender Geschmack (Brenn- und Schmieröl). Kalt gepreßtes Öl schwefelfrei.
94 bis 96,5	9/18	6/17	300 bis 316	109 bis 126	Ein Öl: Palmitinsäure 2; Stearin- oder „Arachinsäure“ Spuren; „Lignocerin-säure“ 2; Ölsäure 24,5; Erucasäure 50; Linolsäure 19,5; Linolensäure 2	$[\alpha]_D = -17'$. Bräunlichgelb bis grünbraun. Senfgeruch. Reines Öl meist schwefelhaltig (ätherisches Senföl 1,4%).
95/96	23/32	20/24	279 bis 286	169 bis 121	Feste Säuren 12–16; flüssige 75–80; Glyceride der Palmitinsäure 7,7; Stearinsäure 1,6; „Arachinsäure“ 0,1; Ölsäure 48,1; Linolsäure 36,8. Unverseifbares < 1 (Sesamol und Sesamin)	Nachweis s. S. 735 f. $[\alpha]_D = +0,5$ bis 0,7 Bogen-grade.
95	23/24	17	273 bis 281	114*	Palmitinsäure 4,9; Stearinsäure 3,5; Ölsäure 76,7; Linolsäure 9,2; Linolensäure 0,4; Phytosterin 0,8 ²	Gibt schwache Baudouin-Reaktion, keine Soltzien-Reaktion.
93	25	—	276 bis 289	—	Palmitin- und Stearinsäure etwa 12; Ölsäure 62; Linolsäure 15 (Meyer und Beer, s. Fußn. 4)	Über Nichteinheitlichkeit der sog. Daurinsäure s. S. 619.
94/96	23/31	24/38	285	123*	Wechselnd nach Art der Stammpflanze. Glyceride der Palmitin- und Stearinsäure 30; Ölsäure 25; Linolsäure 45. In einem anderen Falle: Palmitinsäure 13; Stearinsäure 6; Ölsäure 37; Linolsäure 44. Der Acetylzahl nach müßten Oxyssäuren zugegen sein	Oft stark fluorescierend. Aufsicht purpurrot; Durchsicht grün.

Fortsetzung

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosi- tät	n_D^{20}	d_{15} g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Ace- tyl- zahl
Maisöl <i>Huile de Mais</i> <i>Maize Oil</i> <i>Olío di mais</i>	—	1,474 bis 1,476	920/928	—10 bis —15 (—22 bis —36)	188/198	111—131 meist 117—123 RhZ. 71/78	0,3/2,5	(7/11)
Sonnenblumenöl <i>Huile de Tournesol</i> <i>Sunflower Oil</i> <i>Olío di girasole</i>	$E_{20} =$ 8,2 $E_{50} =$ 3,1	1,474 bis 1,476	920/927	—16/—18	186/194	je nach Klima 118—144 meist 127—136 RhZ. 74/83	0,3/1	14/17
Sojabohnenöl <i>Huile de Soja</i> <i>Soya Bean Oil</i> <i>Olío di soia</i>	$E_{20} =$ 8/9	1,470 bis 1,478	922/934, meist 923/926	—8/—18	188/195	114—138 meist 124—133 RhZ. 84	0,45 bis 0,75	(17/20) (12/13)
Baumwollsaamenöl (Cottonöl) <i>Huile de Coton</i> <i>Cotton Seed Oil</i> <i>Olío di cotone</i>	$E_{20} =$ 9/10 $E_{50} =$ 3	1,472 bis 1,477	roh 917/931 raff. 912/926	—6/—1 roh + 2/ + 4 unter 12° Abschei- dung des „Stear- ins“	191/198 meist nahe bei 195	101/120, Rohöl meist 103/111, „Winter- öl“ 110/116 RhZ. 61/65	0,2/1	(7,6/21)
Crotonöl <i>Huile de Croton</i> <i>Croton Oil</i> <i>Olío di crotoniglio</i> Aus dem Samen der Euphorbiaceae <i>Croton Tiglium</i>	—	1,470 bis 1,473 (40°)	937/943	—7/—16	193/215	102—109 (122)	12/14	33/39 (20)

¹ Holtz: Seifensieder-Ztg. 56, 103 (1929); B. Rewald: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27, 363 (1930).

der Tabelle 174.

Literaturangaben entnommenen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelzpunkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.	Jod- zahl		
92/96	16/23	13/19	278 bis 286	113/126* flüssig 141/144	Glyceride der Palmitinsäure 7,7; Stearinsäure 3,5—3,6; „Arachinsäure“ 0,4; „Lignocerinsäure“ 0,2; Ölsäure 44,8 bis 45,4; Linolsäure 41—48. Glycerin 10. Unverseifbares 1,3—2,5	Gelb bis rotbraun. Elaidinierung positiv.
95	21/24	17/20	278 bis 288	128/140	Feste Säuren etwa 6—9; davon Palmitinsäure 47—57; Stearinsäure 24—39; „Arachinsäure“ 9—17; „Lignocerinsäure“ 0—5,4. Flüssige Säuren 85—91; davon Ölsäure 32—40; Linolsäure 46 bis 55. Unverseifbares 0,3 bis 0,9	Trocknet ähnlich wie Mohnöl, aber wesentlich langsamer (unbehandeltes Öl klebfrei nach 19—21 Tagen). In der Malerei geschätzt. Die Schalen enthalten ein Fett mit etwa 10% Unverseifbarem (Cerylalkohol).
94/96	20/29	14/25	um 290	118/142	Glyceride der Palmitinsäure 2,4—6,8; Stearinsäure 4,4 bis 7,3; „Arachinsäure“ 0,4 bis 1; Ölsäure 32—35,5; Linolsäure 51,5—57; Linolensäure 2—3. Unverseifbares 0,5—1,5	Etwa wie Mohnöl trocknend. Lecithingehalt etwa 0,2, in der Bohne etwa 18% (Phosphatidgehalt abhängig vom Extraktionsmittel, vgl. Rewald).
95/96	34—46	28/40, meist 32/38, „Winteröl“ 28	275 bis 289	105/124 flüssig 144/148	Feste Säuren 20—25 (hauptsächlich Palmitinsäure), flüssige 70—75 (darunter Ölsäure 30—35; Linolsäure 40 bis 45). Unverseifbares 1,64	Rohöl rubinrot bis dunkelbraun. „Winteröl“ von einem Teil des „Stearins“ befreit.
89	—	18/19	Was-ser-un-lösl. 279	111/112	Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linolsäure. Unverseifbares 0,6	Von brennendem Geschmack, sehr stark purgierend, giftig (20 Tropfen tödlich), stark hautreizend. [α] _D = + 2,52 bis 2,84 Bogengrade. Dergiftige und optisch aktive Bestandteil ist das Crotonharz ² , das bei der Verseifung Ameisensäure, Essigsäure, Tiglinsäure und andere niedere Säuren ergibt.

² Rakusin: Chem.-Ztg. 30, 143 (1906). ³ Dunstan u. Bole: Pharmaceutical Journ. 55, 5 (1895).

Tabelle 175. Pflanzliche

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosi- tät	$n_{D}^{20^{\circ}}$	d_{15}^4 g/l	Erstar- rungs- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Acety- l- zahl
Traubenkernöl ¹ <i>Huile de Pépins de Raisin</i> <i>Grape Seed Oil</i> <i>Olivo di vinaccioli</i>	—	1,474 bis 1,478	919/936	—10/—24	176/190P 181/206T	125/157P 93/137T	0,4 bis 1,9 PZ. 0,5 bis 0,6	2/43 P 27/72T OH-Z. 64,9 und 92,5 ²
Kurkasöl <i>Huile de Pignon d'Inde</i> <i>Curcas Oil</i> <i>Olivo di Curcas</i>	$E_{20} = 9,6$	1,470 bis 1,471	910/923	—7/—9	190/210	98/110	0,1/0,9	7/10 (18/35)
Reisöl ¹ <i>Huile de Riz</i> <i>Rice Oil</i> <i>Olivo di riso</i> Aus Reiskleie	—	1,471 bis 1,474	912/927	—5/—10	179/196, meist 183/192	100—108 RhZ. 70	0,6/1,7	—
Saffloröl (Carthamusöl) <i>Huile de Carthame</i> <i>Safflower Oil</i> <i>Olivo di cartamo</i>	$E_{21} = 9,6/11,6$	1,475	922/927	—13 bis —20 Schmp. —5	174/194	kalt ge- preßt 138—150 warm gepreßt 122—129	0,2/1,6	13/16
Mohnöl <i>Huile d'Oeillette</i> <i>Poppy Seed Oil</i> <i>Olivo di papavero</i>	$E_{20} = 8$	1,475 bis 1,478	923/926	—15 bis —20 Schmp. —2	189/198	131—143 (158) RhZ. 78/79	—	13
Leindotteröl (deutsches Sesamöl), <i>Huile de Cameline</i> <i>Cameline Oil</i> <i>Olivo di cameline</i>	$E_{15} = 18,3$ $E_{15,1} = 13,1$	1,476	919/926	—15 bis —18	185/188	133—153	—	—
Manihotöl ⁵ <i>Huile de Manihot</i> <i>Manihot Oil</i> <i>Olivo di Manihot</i> (v. Manihot Glaciovii)	—	1,474 bis 1,476	922/926	bei +4 trübe, bei —17 noch nicht fest	187/194	133—144 (117)	0,4/0,7	der Fett- säuren 21

¹ E. André u. H. Canal: Bull. Soc. Encour. Ind. Nationale 126, 542 (1927); Bull. Matières mit Petroläther extrahiert wurde; die mit T bezeichneten von einem technischen Produkt, ob die hohen Acetylzahlen mancher Öle durch einen normalen Gehalt an Oxyssäuren (wie beim Aufbau. ² Täufel, Fischler u. Jordan: Allg. Öl-u. Fett-Ztg. 28, 119 (1931). ³ Tsujimoto: C. 1918, II, 232. ⁴ Eibner u. Wibelitz: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 31, 109 mittel 27, 113 (1914); Grimme: Chem.-Ztg. 43, 505 (1919).

trocknende Öle.

Literaturangaben entnommenen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Jod-zahl	Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelzpunkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.				
92/97	23 bis 28,5	18/21	277 bis 322		98/141 und höher	5–13 feste, 80–88 flüssige Säuren (einschließlich Oxy-säuren). Beispiel: Palmitinsäure 5,2; Stearinsäure 2,2; Ölsäure 35,9; Linolsäure 53,6	Kaltgepreßt goldgelb, warmgepreßt gelbbraun, heißgepreßt oder extrahiert grünlich bis schwarzbraun. Sehr wechselnde Zusammensetzung, durch die 27 verschiedenen Reaktionen bedingt. Erhitzen auf 300° bewirkt in wenigen Stunden Gelatinierung. Schwache Baudoün-Reaktion.
95/96	24/30	25/29	269 bis 292		98/105*	10 feste Säuren (Schmp. 57,5); etwa gleiche Teile Öl- und Linolsäure. Unverseifbares 0,5–1	Hellgelb bis gelbbraun, unangenehmer Geruch. Wirkt stark purgierend. Trocknet in etwa 24 h.
92/96	31/36	28/29	279 bis 294		108 bis 109*	Glyceride der Myristinsäure 0,3; Palmitinsäure 12,3; Stearinsäure 1,8; Ölsäure 41; Linolsäure 36,7. Lecithin 0,5. Unverseifbares 3–4,8 (enthält Myricylalkohol)	Wird leicht sauer (bis 83% freie Fettsäuren) durch eine Lipase, die durch Erhitzen unwirksam wird.
94/95	16/17	11/16	283 bis 297		132 bis 148	Ungesättigte Säuren (Öl-, Linol-, Linolensäure) 72; gesättigte Fettsäuren (hauptsächlich Palmitinsäure) 11,8. Unverseifbares 0,7–1,5	Ähnlich dem Sonnenblumenöl. Saflor (<i>Carthamus tinctorius</i>) wird wegen des roten Farbstoffes seiner Blütenblätter in Ägypten, China, Indien und Rußland gezogen.
95/96	20/21	15/17	279	139 bis 145, flüssig 150		Gesättigte Säuren 7 (davon Palmitinsäure 64, Stearinsäure 36, Ölsäure 28, Linolsäure 59; Oxy Säuren 0,8. Unverseifbares 0,5/0,7 *	Zur Herstellung von Ölfarben für Tuben und als Salatöl. Wird leichter ranzig als Leinöl. Häufig mit Sesamöl verfälscht.
94	18/20	13/16	296	137 bis 139*		Öl-, Palmitin-, Eruca- und eine isomere Linolsäure. Unverseifbares 1,2	Goldgelb. Kalt gepreßtes Öl (wie alle derart hergestellten Cruciferenöle) schwefelfrei. Scharfer Geruch und bitterer Geschmack.
95/96	23/26	20,5 bis 23,5	281	131 bis 145*		Feste Säuren etwa 11; flüssige 89 (vorwiegend Linolsäure, wenig Ölsäure; Linolensäure nicht nachgewiesen). Unverseifbares 0,3–1,1	Angenehmer Geruch. Milder, nußartiger Geschmack. Ungiftig.

grasses 20, 8118 (1928). Die mit P bezeichneten Werte stammen von einem Öl, das im Laboratorium Höhe Acetylzahlen entsprechen niedrigen Jodzahlen und umgekehrt. Es ist bislang ungeklärt, Ricinusöl) bedingt sind. Die geringe Löslichkeit in Alkohol spricht gegen einen ricinusölähnlichen Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 18, 11 (1911); Garelli: Annali Chim. appl. 8, 109 (1917); (1924); C. 1924, II, 1516. * Sprinkmeyer u. Diedrichs: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genuß-

Fortsetzung

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosität	n_D^{20}	d_{15} g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Ace- tyl- zahl
Hanföl <i>Huile de Chènevis</i> <i>Hemp Seed Oil</i> <i>Olío di canapa</i>	$E_{7,5} = 11,6$ $E_{15} = 9,6$ $E_{20} = 8,3$	1,479	924/932	- 15 flüssig, - 27,5 fest	190/194	140-167 RhZ. 103	2	7/20 (?)
Walnußöl* <i>Huile de Noix</i> <i>Walnut Oil</i> <i>Olío di noce</i>	$E_{15} = 9,7$	1,477 bis 1,481	923/926	- 27 bis - 29	188/197	143-162 (Wijs)	0,3 PZ. 1,6	5
Gynocardiaöl* <i>Huile de Gynocardia</i> <i>Gyncardia Oil</i> <i>Olío di Gynocardia</i> (v. Gynocardia odorata, Hinterindien)	—	—	931/933	20 Schmp. 22/23	197/200	152-153	—	—
Leinöl <i>Huile de Lin</i> <i>Linseed Oil</i> <i>Olío di lino</i>	$E_{20} = 6,8/7,4$ $E_{50} = 2,9$ $E_{100} = 1,7$	1,479 bis 1,481 (selten bis 1,485)	930/935	- 18 bis - 27	187/197 meist 188/192	(H ü b l) 169-192 meist 170-180 RhZ. * 112-119	bis 0,9	8
Perillaöl* <i>Huile de Perilla</i> <i>Perilla Oil</i> <i>Olío di perilla</i> (v. Perilla ocimoides)	—	1,481 bis 1,483	927/933	sehr niedrig	187/197	180-206 RhZ. 122-126	—	—
Plukenetiaöl* <i>Huile de Plukenetia</i> <i>N'gart Oil</i> <i>Olío N'gart</i>	$E_{20} = 5,61$ (extrah.) $E_{20} = 6,53$ (kalt gepreßt)	1,481	935/940	- 21 bis - 27 trübe, - 33 dünn- salbig	190/192	198-204 (Wijs)	0,5/1,0	—
Chinesisches Holzöl, Tungöl <i>Huile de Bois de Chine</i> <i>China Wood Oil</i> <i>Olío di legno del China</i> (aus dem Samen von Aleurites Fordii, Aleurites montana)	$E_{20} = 32/39$	1,517 bis 1,526	936/945	frisches Öl fest bei 2/3, altes Öl dickflüs- sig bei - 18, fest bei - 21	188/197	147-242 (Hanus), von Ein- wirkungs- dauer ab- hängig*; RhZ. 78/87	0,4/0,7	—
Japanisches Holzöl <i>Huile de Bois du Japon</i> <i>Japanese Tung Oil</i> <i>Olío di legno del Giappone</i> (aus dem Samen von Aleurites cordata)	$E_{15,5} = 42/56$	1,500 bis 1,510	930/940	unter - 17	185/197	149-176	—	—

u. Juschekewitsch: Ztschr. angew. Chem. 43, 90 (1930). * Matthes u. (1918); Wick: Inaug.-Diss. München 1922. * Power u. Barrowcliff: Journ. chem. Soc. mit Jodzahl (Wijs). 177,4 fand van Loon: Diss. Delft 1929. S. 42, nach zweitägiger Ein- obiger Grenzen liegende Werte: H. P. Kaufmann u. M. Keller: Ztschr. angew. Chem. 42, 20 (1929). ebenda 17, 297 (1910/11); K. H. Bauer u. Hardegg: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze Öl mit der Säurezahl 14,7. * Holde u. Meyerheim: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 19, 138 z. B. nach $\frac{1}{4}$ h Jodzahl 146-162, nach 1 h Jodzahl 220-240, nach 2 h Jodzahl 242.

der Tabelle 175.

Literaturangaben entnommen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	° Schmelzpunkt ° C	Erstar- rungs- punkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.	Jod- zahl		
92/93	17/21	14/17	280	160 bis 176 RhZ. 104 ¹ (entspr. Jodzahl 174,5)	Ölsäure 11,8; Linolsäure 49,8; Linolensäure 22,8; gesättigte Fettsäuren 9,5. Unverseifbares 0,5–1 ¹	Trocknet ähnlich wie Mohnöl. Hexabromidzahl 2–20. 5 Teile rohes Öl, mit 1 Teil Biebers Reagens (S. 793) geschüttelt, grün, dann schwarz.
95,4	15/20	13/16	273 bis 276	150 bis 153*, flüssig 167	Kaltgepreßtes Öl: feste 7; Ölsäure 14–15; Linolsäure 78–83; Linolensäure 4. In einem anderen Falle: Palmitinsäure 5; Stearinsäure 2,5; Ölsäure 29; Linolsäure 47; Linolensäure 16	Als Farböl geschätzt. Firnis neigt auf Gemälden weniger zum Springen als Leinölfirnis. Hexabromidzahl 2,2. Öl wird leicht ranzig.
—	40,6	—	—	163	Amelisen (?), Essig-, Lannrin-, Gynocardia-, Öl-, Linol-, Linolen-, Palmitinsäure und ein Glucosid „Gynocardin“	Geruch leinöhlähnlich. Optisch nicht aktives, trocknendes Öl. (Das optisch-aktive Chaulmoografet wurde früher oft irrtümlich als Gynocardiaöl bezeichnet.)
95/96	15/24	12/20	273 bis 275	179 bis 182	Gesättigte Fettsäuren 8–10 (Myristin-, Palmitin-, Stearinsäure). Ölsäure 5–20; Linolsäure 22–59; Linolensäure 21–45. Unverseifbares 0,5–1,5 ²	Flammpunkt o. T. 205 bis 285°. Normales Öl trocknet in 3–4 Tagen. Hexabromidzahl s. S. 777. Abhängigkeit der Jodzahl vom Klima s. S. 685.
95/96	–4/–5	—	284 bis 291	190 bis 210, meist 200 bis 203	Gesättigte Fettsäuren 12 (hauptsächlich Palmitinsäure); ungesättigte Fettsäuren etwa 88. Ölsäure 4; Linolsäure 53; Linolensäure 23; Oxyssäuren 16. Unverseifbares 0,4–1,5 ³	In den Samen 36–45% Öl, das in Japan und China zu Lacken verarbeitet wird. Große Oberflächenspannung, trocknet deshalb leicht streifig auf.
95/96	24/28	—	278 bis 280	211 (Wils, 1 Öl)	Viel Linolensäure (Hexabromidzahl 47,7)	Trocknet wie bestes russisches Leinöl. Film verhält sich beim Erhitzen wie Leinölfilm.
95/97	35/44, meist 39/40	31/37	281 bis 286	160 bis 180 (Hannuß, 4 h), 230 und höher (1–2 h)	Gesättigte Fettsäuren 2–7; Ölsäure 10–15; α -Elaeostearinsäure bis zu 80	Charakteristischer Holzölgeruch. „Hankowöl“ u. „Cantonöl“ = Handelsmarken nach dem Sammelorte. Sehr schnell trocknend. Reinheitsprobe (Bacon-Browne): 12 min auf 282° erhitzt, erstarrt reines Öl.
—	30–49	31/37	272 bis 290	—	Ölsäure, α -Elaeostearinsäure; wenig gesättigte Fettsäuren	Gelatinert nicht beim Erhitzen (Gegensatz zu chinesischem Holzöl). Abhängigkeit der Jodzahl von der Einwirkungsdauer nicht untersucht.

Rossie: Arch. Pharmaz. 256, 302 (1918); durch Chem. Umschau Fette, Öle, Wachs, Harze 25, London 87, 885, 896 (1906); Lifschütz: Chem.-Ztg. 45, 1264 (1921). * Bei einem La Plata-Leinöl wirkung Rhodanzahl 121,9–124,1. ² Rhodanometrische Analyse zweier Leinöle ergab innerhalb ³ Meister: Farben-Ztg. 16, 266 (1909/10); Rosenthal: ebenda 17, 739 (1910/11); Niegemann: 20, 203, 301 (1922); K. H. Bauer: ebenda 30, 9 (1923); 31, 33 (1924); 32, 13 (1925). ⁴ Bei einem (1912); Chem.-Ztg. 36, 1075 (1912). ⁵ Holde, Bleyberg u. Aziz: Farben-Ztg. 33, 2480 (1928);

Tabelle 176. Fette und Öle

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosi- tät	n_D^{40}	d_{15} g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Acce- tyl- zahl
Hirschtalg ¹ <i>Graisse de Cerf</i> <i>Stag Fat</i> <i>Sego di cervino</i>	—	—	961/967	39/48 Schmp. 48/53	196/204	19/26	1,7/3,3	—
Hammeltalg <i>Suif de Mouton</i> <i>Mutton Tallow</i> <i>Sego di montone</i>	—	1,455 bis 1,458	936/960	32/45 Schmp. 44/55	192/198	31/47	0,1/1,2	—
Rindertalg <i>Suif de Bœuf</i> <i>Beef Tallow</i> <i>Sego di bove</i>	$E_{45} = 5,4$ $E_{50} = 3,6$ $E_{70} = 2,4$ $E_{80} = 2,1$	1,454 bis 1,459	936/952	30/38 Schmp. 40/50	190/200	32/47 RhZ. 39,4 bei Jodzahl 42,2	0,1/0,6	2/9 (ranzig)
Rinderklauenöl <i>Huile de Pieds de Bœuf</i> <i>Neats Foot Oil</i> <i>Olío di piede di bove</i> Durch Auskochen der Rinderklauendrüsen gewonnen	$E_{60} = 4,1$	1,460 bis 1,461	913/918	— 4/ + 4	192/196	67/72 (57)	0,1/0,3	8/13
Rinderknochenfett <i>Suif d'Os</i> <i>Bone Fat</i> <i>Grasso d'ossa</i> Süd- oder Natur- knochenfett, meist durch Auskochen frischer Knochen gewonnen ²	$E_{60} = 4,3$	1,459 bis 1,460	890/893 bei 50°	32 — 34 Schmp. 44/45	190/196	49/52	0,2/1,7	12/15
Knochenöl <i>Huile d'Os</i> <i>Bone Oil</i> <i>Olío d'ossa</i> Der flüssige Anteil des Knochenfettes. Durch gelindes Auskochen frischer Knochen	—	1,463	894/895 bei 50°	— 6/ — 12	187/196	67/80	0,2/0,5	10
Butterfett <i>Beurre de Vache</i> <i>Butter Fat</i> <i>Burro strutto</i>	$E_{33,3} = 5,8$ $E_{40} = 3,4$ $E_{60} = 1,7$	1,452 bis 1,457	935/943	15/25 Schmp. 28/38	218/245, meist um 226	25/38, im Winter bis 47 RhZ. 22	20/36, meist um 27 PZ. 1,3/3,5	2/9 ranzig
Büffelbutterfett ⁴ (indisch Ghee) <i>Beurre de Buffle</i> <i>Buffalo-Butterfat</i> <i>Burro di búfalo</i>	—	1,453 bis 1,456	863/870 (100°)	24/29 Schmp. 31/38	220/232	29/46	26/40 PZ. 1,6/2,4	—

¹ Beckurts u. Ölze: Arch. Pharmaz. 225, 429 (1895); Amthor u. Zink: Ztschr. analyt. aus meist älteren Knochen mit Lösungsmitteln extrahiert, sind dunkelbraun und von unangenehmen

⁴ Godbole u. Sadgopal: „Butter-Fat (Ghee)“. Dept. Ind. Chem. Hindu University Benares 1930.

von Landtieren.

Literaturangaben entnommen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	° Schmelzpunkt C	Erstarrungspunkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.	Jodzahl		
—	49/52	46/48	262 bis 273	23/28	—	Säurezahl eines frischen Fettes 3,5; nach einem Jahr 5,9.
94/96	41/57	39/52	272 bis 279	31/35 und höher	Myristinsäure 2–4,6; Palmitinsäure 24–27; Stearinsäure 25–30,5; Ölsäure 36 bis 43; Linolsäure 2,7–4,3; Unverseifbares etwa 0,1	Wird leichter ranzig als Rindertalg.
95/96	41/47	38/47	270 bis 285	26/43*, bis flüssig 93	50–60 feste, 40–50 flüssige Säuren. Myristinsäure 2 bis 2,5; Palmitinsäure 27–29; Stearinsäure 24,5; Ölsäure 43–44; Linolsäure 2,6 ¹	Abpressen ergibt Oleomargarin (Schmp. 28–40°; Jodzahl 40/53) und Preßtalg oder Oleostearin (Schmp. 50–56°; Jodzahl 14–25).
94/96	28/41	24/32	278 bis 288	62/77	Palmitinsäure 17–18; Stearinsäure 2–3; Ölsäure 74,5 bis 76,5; Unverseifbares 0,1 bis 0,6	Durch Ausfrieren erhält man Öle, die bei –10° und tiefer noch flüssig sind (Jodzahl auf 70–82 erhöht).
94/96	42/44	38 bis 38,5	279 bis 285	—	Palmitinsäure 20–21; Stearinsäure 19–21; Ölsäure 50 bis 55; Linolsäure 5–10; Unverseifbares 0,5–0,6	Gelb bis gelbbraun, fast geruchlos. Technisches Knochenfett enthält neben Rinderfett auch Fett aus Pferde- und Schweineknöcheln.
93/96	13/34	6/8	278 bis 295	—	—	Gute Haltbarkeit und Schmierfähigkeit.
87/91	38/45	33/38	258 bis 266	28/31 (bis 53)	Buttersäure 2,9–4,5; Capronsäure 1,3–2,3; Caprylsäure 1–1,9; Caprinsäure 1 bis 1,5; Laurinsäure 3,6 bis 6,4; Myristinsäure 10,4 bis 20,1; Palmitinsäure 11,8 bis 17,5; Stearinsäure 1,1–5,9; Ölsäure 27–47	Näheres s. S. 815. A- und B-Zahl s. S. 762.
87/88	—	—	220 bis 242	—	—	—

Chem. 36, 3 (1897). ² Middleton u. Barry: Fats. London 1924. ³ Extraktionsknochenfette, Geruch; sie enthalten meist 1–1,5% Wasser, viel Unverseifbares (bis 22%), oft auch Kalkseifen.

Fortsetzung

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	Viscosität	n_D^{40}	d_{15} g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Acce- tyl- zahl
Schweineschmalz <i>Graisse de porc</i> <i>Lard</i> <i>Sirutto</i>	—	1,458 bis 1,461	914/922	22/32 Schmp. 28/46	193/200	46/66, vom Fuß 69/77, vom Kopf 65/85 RhZ. 44	0,3/0,9	2/10 ranzig
Schmalzöl, Specköl <i>Huile de Lard</i> <i>Lard Oil</i> <i>Ólio di lardo</i> Durch Abpressen aus Schweineschmalz ge- wonnen	—	1,453 bis 1,461	915/918	0/12	190/196	67/82 (88)	0/0,2	—
Pferdefett ³ <i>Graisse de Cheval</i> <i>Horse Fat</i> <i>Grasso di cavallo</i>	—	1,460 bis 1,465	915/932	22/37 Schmp. 29/43	195/204	71/86	0,4/2,1 PZ. 0,33	2/3
Pferdekammfett ⁴	—	1,464	921/933	—	196/200	75/94	0,2/0,4	14
Gänsefett <i>Graisse d'oie</i> <i>Goose Fat</i> <i>Grasso d'oca</i>	—	1,459 bis 1,462	922/929	16/22, meist 18/20 Schmp. 25/37, meist 32/34	191/198 (184)	59/81, meist 66/73	0,1/0,2	—
Eieröl <i>Huile de jaune d'œuf</i> <i>Egg Oil</i> <i>Ólio di rosso d'uovo</i> Aus dem Dotter des Hühnereies	—	1,459 bis 1,469	914/917	8/10 Schmp. 22/25	184/198, meist um 190	64/82, meist 70	0,4/0,7	(1,2 bis 3,3)
Chrysalidenöl ⁵ <i>Huile de Chrysalide</i> <i>Chrysalide Oil</i> <i>Ólio di Chrysalide</i> Aus den Puppen des Seidenspinners	—	1,471 bis 1,476	928	0 (7/10)	190/194	116/136, RhZ. 88 bei Jod- zahl 136	3,2/3,4	19,7 (in 1 Fall)

³ Richardson u. Barry: Fats. London 1924. ⁴ Die Zusammensetzung ist stark von der Zeit u. Frühling: Ztschr. angew. Chem. 9, 352 (1896); Heiduschka u. Steinruck: Journ. gesprochenes Trockenvermögen. ⁵ A. Bömer u. H. Merten: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genuß-

der Tabelle 176.

Literaturangaben entnommenen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelzpunkt ° C	Erstarrungspunkt ° C	Mittleres Mol.-Gew.	Jodzahl		
95/96	35/47	34/42	278	52/68, flüssig 88/103	In einem Fall Palmitinsäure 32,2; Stearinsäure 7,8; Ölsäure 60. In einem anderen Falle: Palmitinsäure 24,6; Stearinsäure 15; Ölsäure 50,4; Linolsäure 10. Unverseifbares 0,14–0,35 %	Wird leicht ranzig. Durch Abpressen bei tiefen Temperaturen erhält man Schmalzöl (Lard Oil) und Schmalzstearin (Lard Stearine).
—	um 35	um 31	273 bis 282	flüssig 74/96	Feste Säuren 18,9–26,7	Bei 15° flüssig bis halbfest, Elaidinierung positiv.
95/96	36/42	25/38	etwa 276	72/87	Stearinsäure 6,8; Palmitinsäure 28,5; Ölsäure 55,2; Linolsäure 6,7; Linolensäure 1,7. Unverseifbares 0,4–0,7	Bei 15° starke Stearinabscheidung oder ganz fest.
95	41/42	32/33	—	—	—	Hellgelb bis tieforange, bei 15° halbflüssig.
94/96	34/41	31/32	202	—	Stearodipalmitin 3–4; Palmitodistearin sehr wenig; Oleodipalmitin 1; Palmitodiolein 30; Stearodiolein 5; Triolein 45 %	Jodzahlen des Fettes aus einzelnen Körperteilen verschieden. In reinem Zustand gut haltbar.
95	35/39	über 34	285	72/75*	Palmitin- und Stearinsäure 10–53, hauptsächlich Palmitinsäure; Ölsäure 40–82; außerdem stark ungesättigte Säuren. Je nach Extraktionsmethode Lecithin 0–8. Cholesterin 3–4,4	Goldgelb bis rötlichgelb. Milder Geschmack. Elaidinierung positiv.
94,5	30/36	27/34	281 bis 283	136 und darüber	Feste Säuren 23,8; flüssige Säuren 71,3; von diesen Ölsäure 30; Linolsäure 49; Linolensäure 21. Unverseifbares 1,6–4,9 (10)	Gelblichrot bis dunkelbraun, Konsistenz butterartig.

brung abhängig. Ölkuchen (Linolsäure!) und Trane beeinflussen sie besonders. * Amthor, prakt. Chem. 102, 241 (1921). * Das bei langem Stehen abgeschiedene „Pferdeöl“ zeigt ausmittel 43, 101 (1922). * Das einzige, bisher in größeren Mengen gewonnene Insektenöl.

Tabelle 177. Fischöle

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes		n_D^{20}	d_{15}^{15} g/l	Erstar- rungs- punkt °C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Acc- tyl- zahl
Meer- schweintran <i>Huile de Marsouin Porpoise Oil Olio di porco marino</i>	gewöhnlicher aus dem ganzen Leib des Meerschweines	1,164	925/936	- 16	216/222 (195)	119/132	11/12	—
	Kieferöl aus Kopf und Kiefer, filtriert	—	925	—	253/272	21/50	48/66	—
Delphintran <i>Huile de Dauphin Dolphin Oil Olio di delfino</i>	vom ganzen Leib des schwarzen Delphins	1,168 bis 1,172	927/929	etwa 0	197/203 (288)	99/127	5,6 (30/44)	—
	aus dem weichen Fett vom Kopf	1,478	920/933	- 5/ - 12	212/290	24,5/133	39/112	—
	Kinnbackentran	bei 17° 1,455	920	- 5	267/290	17/32	66/145	—
Waltran ¹ <i>Huile de Baleine Whale Oil Olio di balena</i>		1,463 bis 1,471	914/931 meist 922	- 10	178/202, meist 183/198	102/144, meist 112/131	0,7/2,4	—
Robbentran ² <i>Huile de Phoque Seal Oil Olio di foca</i> Aus dem Speck der Phoca-Arten (Sechund, Seeelefant), sowie des Seelöwen.		1,474 bis 1,483	921/934	- 3/ + 3	185/196	122/197 (215), meist um 140	0/0,6	(12)
Heringstran <i>Huile de Hareng Herring Oil Olio di aringhe</i>		1,470 bis 1,475 (bei 40°)	917/930 (939)	—	179/194, meist 183/190	108/155, meist 123/146	—	—

¹ Man unterscheidet 1. Fischöle aus dem ganzen Körper von Fischen, deren Lebern meist 3. Trane aus dem Speck der Seesäugetiere; jedoch wird der Ausdruck „Tran“ im Sprachgebrauch Journ. Amer. chem. Soc. 46, 157 (1924); C. 1924, I, 1216; Armstrong u. Hilditch: Journ. werden nach der Farbe und dem Gehalt an freier Fettsäure bewertet: 0 = „weißlich“, freie Fettsäure bis 2,5%; III = „gelblich“, freie Fettsäure bis 16%; IV = alle minderen Qualitäten; ² Trane sind Gemische der genannten Einzeltrane; ihre Zusammensetzung richtet sich im J. Bauer u. W. Neth: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 31, 5 (1924). * Tsujimoto:

und Trane¹.

Literaturangaben entnommenen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Hehner-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelzpunkt °C	Erstar- rungs- punkt °C	Mittleres Mol.-Gew.	Jod- zahl		
85/91	—	—	—	—	Öl-, Phytöl-, Stearin-, Palmitin-, Isovalerial-, Clupanodonsäure (hoch unges. 19,5), Unverseifbares 3,7	Specktran. Bläßgelb bis braun. Mit Alkohol läßt sich ein leicht lösliches Öl extrahieren.
68/72	—	—	—	—	Hoher Gehalt an Isovalerialsäure	Bei 70° in Alkohol löslich.
93	—	—	—	—	Merkliche Mengen von Walrat, Clupanodon-, Isovalerialsäure	Specktran. Bläßgelb. Setzt beim Stehen Walrat ab.
86	—	—	—	—	Wasserlösliche Fettsäuren 7 bis 8 (Butter-, Isovalerialsäure)	Strohgelb.
66	—	—	—	—	Wasserlösliche Fettsäuren etwa 24	—
93/96	16/30, meist etwa 25	22/25	277 bis 286	130/132	Feste Fettsäuren 16,7 (davon Myristinsäure 13,6; Palmitinsäure 68; Stearinsäure 16,8; höhere gesättigte Säuren 1,6). Von den flüssigen Säuren: Tetradecensäure 1 bis 1,5; Hexadecensäure 10,6 bis 17; Ölsäure 28–36,5; Gadoleinsäure 16; Jeconinsäure 15,5; Clupanodonsäure 4,2–8,4. Ungesättigte Säuren mit 22 C-Atomen etwa 10; mit 24 C-Atomen 1,5 (Oxysäuren 2,5–5,7)	Specktran. Bläßgelb bis schwarz. Speckartiger, milder Geruch. Säurezahl von 0,2 bis 60. „Stearinabscheidungen“ in geringerer Quantität. Bis zur schmalzartigen Konsistenz.
93/96	14/33	13/16 und höher	—	132/202	Zoomarinsäure (Hexadecensäure) 83–89; wenig Clupanodonsäure. Feste Säuren 9,8–17 (hauptsächlich Palmitinsäure). Unverseifbares 0,2–1,5 ⁴	Specktran. Wasserklar bis braun. Geruch der hellen Qualitäten milde, speckartig. Mit wechselnden Mengen „Stearinabscheidungen“. 0,3 bis etwa 40 % freie Fettsäuren.
95/96	28,5 bis 31,5	27	306	—	30–25 gesättigte Säuren; 10–15 flüssige Säuren mit Jodzahl 289–320; Myristinsäure 6; Palmitinsäure 17; Stearinsäure 2; C ₁₈ H ₃₄ O ₂ ; 12; Ölsäure 20; Gadoleinsäure 10; eine Säure C ₂₂ H ₄₂ O ₂ , hochungesättigte Säuren: C ₂₀ H ₃₈ O ₂ und C ₂₂ H ₄₀ O ₂ . Unverseifbares 0,8–2,4	Hellgelb bis dunkelbraun. Mindere Qualitäten bis etwa 60 % freie Fettsäuren. Eiweißreiches Fischöl von typisch penetrantem „Trangeruch“.

Ölarm sind, 2. Leberöle aus den gleichen Lebern größerer, im übrigen Körper ölarmer Fische, gewöhnlich als Sammelname für alle Seetieröle benutzt. ² Milligan, Knuth u. Richardson: Soc. chem. Ind. 44, 180 (1925); C. 1925, II, 575. Die handelsüblichen Qualitäten an Waltran Fettsäure < 1 % (als Ölsäure); I = „weißlichgelb“, freie Fettsäure bis 1 %; II = „hellgelb“, freie bei etwa 30 % freier Fettsäure spricht man von „technischer“ Waltranfettsäure. ³ Die technischen einzelnen nach den zufälligen Fangergebnissen. Ljubarsky: Journ. prakt. Chem. 78, 26 (1898); ebenda 16, 84 (1909); 20, 70 (1913).

Fortsetzung

NB. Die seltenen bzw. zweifelhaften Werte sind eingeklammert. * bedeutet, daß die den wahren oberen Grenzen entsprechen können, da die Jodzahl der Fett-

Art des Fettes	n_D^{20}	d_{15} g/l	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Rei- chert- Meißl- Zahl	Acce- tyl- zahl
Sardinenträn <i>Huile de Sardine</i> <i>Sardine Oil</i> <i>Olío di Sardine</i> Aus den Köpfen von <i>Clupea sardinus</i>	bei 18° 1,482	927/932	—	186/193	161/193	0,5/0,6	—
Japantran ¹ (japanisches Sardinöl) <i>Huile de Sardines du Japon</i> <i>Japan Fish Oil</i> <i>Olío di sardine del Giappone</i> Aus dem ganzen Körper von <i>Clupanodon melanostica</i>	1,479 bis 1,481	927/939	—	187/197, meist 190	154/196, meist 180/190	—	18/30
Menhadenträn* <i>Huile de Menhaden</i> <i>Menhaden Oil</i> <i>Olío di menhaden</i> Aus dem ganzen Fisch <i>Alosa men-</i> <i>haden</i> der nordamerikanischen Küste. Heringsähnlich	1,480, bei 40° 1,473 bis 1,474	925/935, meist 928/930	etwa +17, entstea- riniert — 4	189/198, meist 190/195	139/193, meist 160/180	1,1/1,2	—
Dorschlebertran <i>Huile de Foie de Morue</i> <i>Cod Liver Oil</i> <i>Olío di fegato di merluzzo</i> (medizinische Bezeichnung <i>Oleum jecoris aselli</i>)	1,477 bis 1,483	921/927	0/—10 und tiefer	179/193, meist etwa 185	140/181, meist 160/170	0,4/0,8	—
Haifischleberöl ¹ (Haitran) <i>Huile de foie de requin</i> <i>Shark liver Oil</i> <i>Olío di fegato di</i> <i>pesce cane</i>	A —	915/917	—	146/190	114/155	—	—
	B —	866	—	22,5	352	—	—
	Riesenhai 1,477 bis 1,484	884/897 (909/918)	—	86/109 (146)	162/249	—	—
	Hundshai 1,475 bis 1,476	912/918 (924)	—	156/170 (188)	110/146	0,6	(20)

¹ Bereiche der Kennzahlen von 75 Mustern japanischen Sardinöles: Ueno u. Yashuhara: oft mit Heringsöl und anderen Fischölen vermischt. ² Tsujimoto: Chem. Umschau Fette, Öle, sprechend den über 40 Arten der Haie wechseln die Kennzahlen der Leberöle sehr. Der hohe Gehalt (Grundtypen für Haitrane) nach Fryer u. Weston: Technical Handbook of Oils, Fats and

der Tabelle 177.

Literaturangaben entnommen oberen Grenzwerte der Jodzahlen der Fettsäuren nicht den Säuren höher sein muß als die Jodzahl der zugehörigen Neutralfette.

Fehler-Zahl	Fettsäuren				Bestandteile in %	Sonstige Feststellungen
	Schmelzpunkt °C	Erstarungspunkt °C	Mittleres Mol.-Gew.	Jodzahl		
95	27/36	—	289 bis 293	178/180*	Feste Säuren: hauptsächlich Palmitin-, wenig Stearinsäure. Flüssige: Jecorin- und Clupanodonsäure. Unverseifbares bis 0,6	Fischöl. Abfallprodukt der Sardinenkonservenfabrikation. $E_{410} = 1,0/4,2$.
95/96	35,36	28	—	175 und mehr	Hochungesättigte Fettsäuren 30–40 (vorwiegend Clupanodonsäure ²); viel $C_{20}H_{32}O_2$; $C_{22}H_{34}O_2$; wenig $C_{18}H_{32}O_2$. Unverseifbares 0,5–1,5	Fischöl. Meist braunblank; etwa 10–40% freie Fettsäuren und mehr. Eiweißreiches Öl. Beim Kochen mit verdünnten Säuren od. Wasser sehr stabile Emulsionen. In Japan als Maleröl in Gebrauch, in Europa in der Leder- und Seifenindustrie.
—	—	—	—	—	Myristinsäure 9,2; Palmitinsäure 22,7; Stearinsäure 1,8; ungesättigte Säuren mit 18 C-Atomen etwa 25; mit 20 C-Atomen etwa 22; mit 22 C-Atomen etwa 20. Unverseifbares 0,6–1,6	Fischöl. Hellgelb bis braun; absorbiert leicht Sauerstoff. Verwendung zur Dégrasgewinnung.
93 bis 96,5	22 bis 26,5	17/25	287 bis 296	157/178*	Gesättigte Säuren: 10–18 (Myristin-, Palmitinsäure). Flüssige Säuren: Zeanarin-, Clupanodonsäure, Jecorin-, Jecorinsäure (etwa 17), Clupanodonsäure (etwa 10). Unverseifbares bis 3 (bei reinen Ölen nicht über 1,5), vorwiegend Cholesterin, viel Vitamin A und D, Spuren Jod	Lebertran. Hellblank, braunblank oder braun. Vitamin Gehalt sehr niedrig (bei verschiedenen z. B. Kontrollen). Das abgesetzte „Stearin“ wird als Fischsalz behandelt.
—	—	—	—	—	0,7–17 Unverseifbares	Lebertrane.
—	—	—	—	—	Unverseifbares 89,1 (Squalen, Batyl-, u. „Sechshyl“-alkohol, Palmitinsäure, Ölsäure, Cholesterin 0,09 bis 0,6	—
—	30	—	—	—	Fettsäuren 47–52. Unverseifbares 42–55,5 (20–22). Squalen 20–26	—
94	28/34	—	296	—	Fettsäuren in einem Falle 79,3. Unverseifbares 4–12 (33?); wenig Squalen	—

Journ. Soc. chem. Ind. Japan 30, 348 (1927); C. 1927, II, 2363. Die handelsüblichen Öle sind Wachse, Harze 33, 285 (1926). * Twitchell: ebenda 25, 90 (1918); C. 1918, I, 839. ⁴ Entan unverseifbaren Kohlenwasserstoffen und Alkoholen ist charakteristisch. Die Beispiele A und B Waxes, Bd. 1, S. 105. Cambridge 1920; die übrigen nach Halden-Grün: Analyse 2.

Achtes Kapitel.

Fettverarbeitungsprodukte.

A. Speisefette.

I. Technologisches.

Speisefette im engeren Sinne sind Butter, Butterfett, Margarine, Schweineschmalz, Kunstschmalz, Pflanzenfette (z. B. Cocosfett) u. dgl.; als Speiseöle dienen vorzugsweise die S. 812 aufgezählten pflanzlichen Öle.

Butter (Schmelzpunkt 28—33°) ist das am meisten, auch ärztlicherseits wegen seines niedrigen Schmelzpunkts, seiner leichten Resorbierbarkeit und seines natürlichen Vitamingehalts, bevorzugte Speisefett der gemäßigten Klimazonen¹. Ihre Bereitung ist vom primitiven Sauerverfahren (Kühlstellen, Säuern und Dickwerden der Milch, Absetzen des Rahms, Schlagen desselben in Butterkübeln und Entfernung der Buttermilch durch Kneten) fortgeschritten zum Molkerei-Großbetrieb:

Durch Zentrifugieren (1000—5000 Umdrehungen/min) in Separatoren wird die Vollmilch, die durchschnittlich aus 3,5% Fett, 3,2% Casein und 0,5% Lactalbumin, 4,6% Milchzucker, 0,7% Salzen und 87,5% Wasser besteht, in den leichteren fettreichen Rahm und die nach außen gehende Magermilch geschieden. Die Magermilch enthält noch 0,25% Fett, ferner 4% Casein usw., 4,7% Milchzucker, 0,75% Salze, 90,3% Wasser, während der Rahm eine Milchemulsion mit 20—30% Fettgehalt darstellt. Er wird meist in der Buttermaschine „verbuttert“, d. h. die Fetttropfchen werden durch anhaltendes Schlagen zu Klumpen vereinigt; entweder verarbeitet man ihn frisch (Süßrahmbutter) oder zumeist nach dem „Reifen“ (Säuern bei 10—15°; s. Milchsäuerung, S. 811). Nach diesem Verfahren erhält man leichter und mit größerer Ausbeute eine haltbarere Butter. Beim Auskneten der Buttermilch in Tellerknetmaschinen oder rotierenden Siebtrommeln wird die Butter aus saurem Rahm oft noch mit 1—3% Salz konserviert und zuweilen auch gefärbt (Buttergelb, Curcuma, Safran u. a.).

Butterfett (Schmelzbutter, Butterschmalz). Die Bestandteile, welche das leichte Ranzigwerden der Butter (s. S. 650) verursachen, Casein, Milchzucker und Wasser, können durch Schmelzen der Butter als Magermilchsatz

¹ Als sog. Diabetikerfett, bei welchem die Bildung von Acetonurie vermieden wird, wurden schon früher künstliche Fette mit ungerader C-Atomzahl der Fettsäuren, z. B. Margarinsäure-triglycerid, empfohlen [Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 1, 652 (1912)]. Da dieses Fett zu hoch schmilzt, werden nach D.R.P. 422687 (1924) der Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. (Erfinder: St. Deichsel und H. Weyland) Glykolester oder Glyceride der Undecan- und Tridecansäure aus Cocos- und Palmkernfett durch Überführung der Myristin- und Laurinsäure in die Methylketone hergestellt. Diese werden durch Oxydation mit Chromsäure in die genannten Säuren übergeführt und letztere in die erwähnten Ester verwandelt.

abgetrennt werden; man gießt das darüberstehende Butterfett ab und läßt es erstarren. Der Vorzug seiner größeren Haltbarkeit wird durch den Mangel an Aroma (bei zu hoher Schmelztemperatur sogar unangenehmer Geschmack) und die ausschließliche Verwendbarkeit als Bratfett und geringere Bekömmlichkeit beeinträchtigt. In Ländern mit sehr heißem Klima, z. B. Indien, wo frische Butter innerhalb weniger Stunden verderben würde, kommt diese nur als ausgeschmolzenes Butterfett (in Indien Ghee genannt) auf den Markt.

Margarine. Das Gesetz¹ definiert Margarine als ein der Milchbutter oder dem Butterschmalz ähnliches Präparat, dessen Fettgehalt nicht ausschließlich der Milch entstammt. Solche Fette müssen einen Erkennungszusatz (10 % Sesamöl oder 0,2–0,3 % Stärke) enthalten. Als Fettansatz für Margarine kommen in Betracht: Oleomargarin (Schmelzpunkt 17–27°), Premier jus oder Feintalg (Schmelzpunkt 25–30°), Schweinefett (vor allem in Amerika, Schmelzpunkt 24–46°), ferner Cocosfett (Schmelzpunkt 20 bis 28°), Palmkernfett (Schmelzpunkt 23–28°), Palmfett (Schmelzpunkt 30 bis 42°), Preßtalg, Cottonstearin, Sesamöl, Cotton-, Arachisöl, Sojaöl, selten auch Leinöl. Alle Fette müssen entsäuert (s. S. 692) und nötigenfalls gebleicht sein. Von Hydrierungsprodukten sind seit vielen Jahren außer denjenigen von Cotton-, Sesam-, Arachis-, Soja-, Sonnenblumen- und Leinöl auch die früher als unzulässig erachteten gehärteten Trane im Gebrauch. Besonderer Zubereitung bedarf die Milch, welche, meist entrahmt und pasteurisiert, einem vorsichtigen Säuerungsprozeß bei etwa 30° unterworfen wird, wobei sie durch (meistens dänische) Reinkulturen von Milchsäure- und Aromabakterien auf 8–10 Säuregrade gebracht und mit Butteraromastoffen angereichert wird. Die Weiterverarbeitung, welche in verschiedenen Fabriken auch in bezug auf die verwendeten Fette mehr oder weniger variiert, ist folgende:

Die in doppelwandigen Schmelzkesseln bei möglichst niedriger Temperatur aufgeschmolzenen Fette werden aus einem geheizten Wägebottich im gewünschten Ansatzverhältnis dem Temperierkessel zugeführt und von dort in die Kirnen gedrückt.

In den doppelwandigen Kirnen (althd. für Butterfaß) wird das Fettgemisch durch ein kräftiges Schaufelrührwerk mit Milch und den Zutaten (Aromastoffe², Farbstoff, Lecithin oder Natureigelb bzw. Eigelbpräparate³, Stärkemehl oder Sesamöl) ungefähr 1 h bei 27–45° emulgiert.

Der fertige Rahm wird entweder sogleich beim Austritt aus der Kirne mit eiskaltem Wasser abgeschreckt oder auf Kühlwalzen zum Erstarren gebracht. Die krümelig erstarrte Masse wird zwischen Walzen und in Tellerknetmaschinen von dem überschüssigen Wasser (Milchserum) befreit bzw. nur geknetet. An dieser Stelle werden noch fehlende Zusatzstoffe, Konservierungsmittel (Salz, Benzoesäure, Natriumbenzoat od. a.), Lecithin und die schon erwähnten Stoffe, soweit sie noch fehlen, hinzugeknetet. Die Geschmeidigkeit der Margarine wird in einer weiteren kleinen Knetmaschine noch erhöht; hier läßt sich auch evtl. der Wassergehalt durch Verschneiden mit anderer Margarine auf die erlaubte Höhe (bei

¹ Gesetz, betreffend Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln, 15. 6. 1897.

² Als Butteraroma dient besonders das Diacetyl (s. S. 641) neben den verschiedenen Gemischen der Ester niederer Fettsäuren; mitunter wird Vanillin verwendet.

³ Als Emulgierungsmittel zum Binden des Wassers und zum Bräunen und Schäumen beim Braten. Über Eigelbextrakte, z. B. Ovomargin, s. K. Täufel u. W. Preiss: Margarine-Ind. 24, Nr. 13 (1931).

ungesalzener Margarine 18%, bei gesalzener 16%¹⁾ bringen. Neuerdings hat man versucht, Kirnen, Walzen und Kneten oder Abschrecken, Walzen und Kneten zu einer Operation zu vereinen.

Margarineschmalz (Schmelzmargarine) ist meist ein mit Käse aromatisiertes Erdnußschmalz, d. h. gehärtetes Erdnußöl mit niedrigem Schmelzpunkt, dem durch Bearbeitung auf Tellerwalzen die Konsistenz des Butterschmalzes verliehen wurde.

Pflanzen Speisefette (Kunstspeisefette). Raffiniertes, in Formen erstarrtes Cocosfett (auch Palmkernfett, Kakaobutter u. a.) ist als Koch- und Bratfett in Verwendung, es kann auch in Hackmaschinen oder durch Einschlagen von Luft in besonderen Rührwerken streichbar gemacht werden²⁾.

Tierische Speisefette. Talg (vor allem Feintalg, Premier jus), Schweinefett (Schmalz), Gänsefett usw. sind die durch Ausschmelzen (Auslassen) gewonnenen reinen tierischen Fette. Mit Pflanzenfetten (z. B. Cottonstearin) verschnittener Feintalg ist schmalzähnlich (compound lard).

Speiseöle. Für Speisezwecke (Speise-, Tafel-, Salatöle, Konservenöle, Backöle) werden frisch geschlagene oder gepreßte, evtl. raffinierte pflanzliche Öle (Oliven-, Arachis-, Cotton-, Sesam-, Mohn-, Rüböl, Sojaöl, oft auch rohes Leinöl, Sonnenblumenöl, in arktischen Zonen Trane u. a.) benutzt.

II. Untersuchung³⁾

1. Allgemeine Prüfungen⁴⁾

a) Die Probenahme kann nach den Vorschriften der Fettanalyse erfolgen (s. S. 122f.), falls nicht die Bestimmungen des Fleischbeschau- und Buttergesetzes genau eingehalten werden sollen.

b) Äußere Beschaffenheit. Man prüft auf Färbung (fremdartig, ungleichmäßig), Geschmack (wohlschmeckend, ranzig, kratzend, bitter, ekelerregend, evtl. auf fremde Beimengungen deutend), Geruch (sauer, ranzig, faulig, dumpfig, talgig, ölig usw., vor allem nach dem Schmelzen), ferner auf Konsistenz, Koch-, Back- und Bratfähigkeit, evtl. auch mikroskopisch auf Schimmelpilze, Bakterien, Hefen u. dgl. Über Ranzidität s. auch S. 649f.

c) Die Säurezahl oder, bei Nahrungsmitteluntersuchungen meist üblich, der Säuregrad wird nach S. 110 u. 755 bestimmt, namentlich wenn Geruchs- und Geschmacksprobe auf sauer-ranzige oder sauer-faulige Beschaffenheit des Fettes schließen lassen. Bei wasserhaltigen Fetten ist anzugeben, ob die freie Säure des Reinfettes bestimmt wurde oder die des Rohfettes.

¹⁾ Reichsgesetzbl. 1921, 501; Bekanntmachg. vom 28. 4. 1921; vgl. K. Brauer: Chem.-Ztg. 46, 834 (1922).

²⁾ Z. B. nach Köster: D.R.G.M. 759043.

³⁾ A. Beythien: Handbuch der Nahrungsmittel-Untersuchung, Bd. 1, S. 260f. 1914; I. König: Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, Bd. 2, S. 315f. 1920; Bd. 3, S. 344f. 1914.

⁴⁾ S. auch „Gesetz betr. Verkehr mit Butter, Käse, Schmalz und deren Ersatzmitteln“, 15. 6. 1897 und 4. 7. 1897; „Amtliche Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen“, 1. 4. 1898; Bundesratsbeschluß vom 1. 3. 1902. (Vorstehende Bestimmungen sind im Text als „Butter-Gesetz“ zitiert.) „Gesetz betr. Schlachtvieh- und Fleischbeschau“, 1. 3. 1900, sowie Änderungen, 22. 2. 1908 und 24. 6. 1909 (als „Fleischbeschau-Gesetz“ zitiert); „Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel“, Reichsgesundheitsamt, Berlin 1912. Wizöff-Methoden: Einheitliche Untersuchungsmethoden für die Fett- und Wachsindustrie, S. 100. Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. 1930.

d) Der Wassergehalt wird im allgemeinen nach den beschriebenen Methoden (s. S. 116f.) ermittelt werden können, am genauesten nach dem Xylolverfahren (s. S. 117)¹.

Nach der amtlichen Vorschrift (Butter-Gesetz) sollen z. B. 5 g Butter von möglichst vielen Stellen des Stückes abgeschabt und in eine mit ausgeglühtem Bimssteinpulver beschickte Nüsselschale gewogen werden; nach $\frac{1}{2}$ h Trocknen bei 105° im Soxhlet- oder bei 50–60° im Vakuum-Trockenschrank wird gewogen und in weiteren Kontrollen von 10 zu 10 min die Gewichtskonstanz ermittelt; bei zu langem Trocknen tritt leicht Gewichtszunahme infolge von Oxydation ein.

In der Praxis arbeitet man meist nach Schnellmethoden, bei denen z. B. 10 g Fett unter Zusatz von Bimssteinpulver in einem mit einer Zange gehaltenen Aluminiumbecher über freier Flamme umgeschwenkt werden, bis nach etwa 4 min das Knistern aufhört, der weiße Fettschaum zusammenfällt und ein feiner blauer Rauch zeigt, daß alles Wasser verdampft ist. An einer Art Westphalscher Waage wird der Gewichtsverlust direkt in Prozenten abgelesen².

Noch einfacher kann man die Bestimmung ausführen durch Einwägen des Fettes in ein mit einem kleinen 125°-Thermometer zusammen tariertes Bechergläschen, Erhitzen unter Umrühren auf 120°, Erkaltenlassen und Wägen³.

e) Fettgehalt. Falls nicht nach den amtlichen Anweisungen die Differenz aus den Mengen Untersuchungsmaterial und Wasser + wasserfreies Nichtfett (s. u.) als Fettgehalt angegeben wird, dienen zur direkten Gesamtfettbestimmung die üblichen Methoden (s. S. 726).

Die in der Nahrungsmitteluntersuchung meist gebräuchlichen volumetrischen Bestimmungen⁴ werden von den Nahrungsmittelchemikern als exakt bezeichnet.

f) Wasserfreies Nichtfett [vorwiegend Mineralbestandteile, Casein, Zucker (Rohrzucker, Milchzucker), Stärkemehl u. a.] wird als ätherunlöslicher Rückstand bestimmt.

Wizöff-Methode. Etwa 5 g Fett werden in einem Goochtiiegel gewogen, der innen mit Filterpapier ausgelegt ist; über das Filterpapier wird granulierter Bimsstein dünn geschichtet, gleichzeitig wägt man etwas entfettete Watte ab, mit der man beim Extrahieren den Goochtiiegel verschließt. Bei allen Wägungen wird die Watte mit dem Tiegel gewogen. Der beschickte Goochtiiegel wird auf ein gewogenes, mit etwas Bimsstein beschicktes Extraktionskölbchen gesetzt und im Trockenschrank etwa 2 h bei 105° getrocknet. Die Watte ist gesondert aufzubewahren. Beim Trocknen verdampft das Wasser, und das Fett tropft größtenteils in das Kölbchen. Dann wird der Goochtiiegel mit der Watte verschlossen und in einem mit niedriger Ablaufhöhe versehenen Soxhletapparat (zu dem das benutzte Extraktionskölbchen paßt) mit Äther extrahiert. Nach halbstündigem Trocknen nach der Extraktion bei 105° wird der Tiegel mit der Watte gewogen.

Die Gewichtszunahme des Tiegels mit Zubehör entspricht annähernd dem „Nichtfett“-gehalt.

Der im Extraktionskölbchen befindliche Ätherextrakt läßt sich nach S. 726 gewinnen und entspricht dem Fettgehalt der Probe.

Ein Gehalt an Seifen (z. B. in Schweineschmalz) und unverseifbarem Mineralöl ist nach S. 724f. zu ermitteln.

Mineralische Bestandteile ergeben sich entweder als Asche des ätherunlöslichen Rückstandes oder durch direkte Veraschung der Fette selbst.

g) Konservierungsmittel. Von den vorkommenden Zusätzen zur Frischhaltung der Fette, u. a. Benzoesäure, Salicylsäure, Borsäure, schweflige

¹ Nach J. Davidsohn: Chem.-Ztg. 54, 934 (1930), ist hierbei ein Oleinzusatz erforderlich.

² Der Apparat „Perplex“ [L. Müller: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 16, 725 (1908); Lieferant: Paul Funke & Co., Berlin N 4] liefert gute Ergebnisse ($\pm 0,15\%$ gegen amtliche Methode).

³ Standardmethode der Holländischen Margarineindustrie.

⁴ Z. B. nach Burr, Gottlieb, Röse: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 10, 286 (1905); vgl. hierzu auch die Kapitel „Milch“ und „Speisefette“ in den Handbüchern von Beythien und König.

Säure und ihre Salze, Kochsalz, Fluoride, Nitrate, zuweilen auch Wasserstoffsuperoxyd, Formaldehyd, Ameisensäure, sind nur Kochsalz, Benzoesäure und ihre Derivate gestattet (vgl. Fleischschau-Gesetz).

Für den qualitativen Nachweis der wichtigsten Konservierungsmittel kann folgender Analysengang benutzt werden¹:

Man schüttelt 50 g Fett mit 100 ccm siedendem Wasser, das 1—2 Tropfen 15%iger Natronlauge enthält, und 10 g geschmolzenem Paraffin; die eisgekühlte wässrige Lösung filtriert man ab. Einen Teil des Filtrats prüft man wie folgt:

Formaldehyd gibt mit Eisenchloridlösung Violettfärbung²; bei positiver Reaktion wird zur Identifizierung mit 0,1 g Witte-Pepton sowie einem Tropfen 5%iger Eisenchloridlösung versetzt und mit 10 ccm konz. Schwefelsäure unterschichtet. Es tritt ein violettblauer Ring und beim Schütteln rot- bis blauviolette Lösung auf³.

Sehr empfindlich ist folgender Nachweis⁴ (Wizöff-Methode): 50 g Fett werden in einem Kolben mit 2—3 g Weinsäure und 50 ccm Wasser erwärmt. Nachdem das Fett geschmolzen ist, destilliert man im Dampfstrom 50 ccm Flüssigkeit ab. 5 ccm Destillat werden mit 2 ccm frischer formaldehydfreier Milch und 7 ccm 25%iger Salzsäure, die 0,02% Eisenchlorid enthält, genau 1 min gekocht. Schon Spuren von Formaldehyd geben Violettfärbung.

Nitrate werden durch die Diphenylamin- oder Brucinreaktion nachgewiesen.

Auf schweflige Säure und Kochsalz prüft man wie üblich.

Den Rest des Filtrates schüttelt man mit aufgeschwemmtem Aluminiumhydroxyd, kocht, filtriert und versetzt 3—5 ccm des Filtrats mit einer Mischung von einigen Tropfen 0,05%iger frischbereiteter Eisenchloridlösung und 4 ccm 20%igem Alkohol. Beim Schütteln tritt eine blaue bis violette Färbung auf, wenn Salicylsäure zugegen ist. Einen Ätherauszug des mit Salzsäure angesäuerten Filtratrestes dampft man ein, nimmt den Rückstand mit Ammoniakwasser (2 Tropfen 10%iges Ammoniak in 5 ccm) auf, dampft bis zur neutralen Reaktion ein und erhält bei Anwesenheit von Benzoesäure mit wenigen Tropfen 1%iger Ferri-chloridlösung fleischfarbene Trübung (rötlich-gelbes basisches Ferribenzoat).

Die vom Ätherauszug getrennte wässrige Schicht wird mit 1,0-n NaOH schwach alkalisch gemacht und auf 15 ccm eingengt, ein Teil mit Essigsäure und Calciumchlorid auf Fluor, ein anderer nach dem Eindampfen und Ansäuern mit Salzsäure mit Curcupapier auf Borsäure geprüft.

h) Zugeseetzte Farbstoffe. Nach der Vorschrift des Fleischbeschaugesetzes werden 50 g geschmolzenes Fett mit 75 ccm absolutem Alkohol⁵ erwärmt und darauf in Eis gekühlt; deutliche Gelb- oder Rotgelbfärbung des Filtrats im Reagensglas (Ø 18—20 mm) bei durchfallendem Licht rührt von fremden Farbstoffen her.

Teerfarbstoffe (Azofarbstoffe) geben meist schon beim Ausschütteln des Fettes selbst, sonst der ätherischen Fettlösung, mit Salzsäure Rotfärbung der Salzsäureschicht.

Empfindlicher soll die Erwärmung von 5 g geschmolzenem Fett mit 2 ccm alkoholischer Salzsäure (1 ccm konz. Salzsäure auf 99 ccm 95%igen Alkohol) sein; die alkoholische Schicht wird rosa⁶.

Künstliche Färbung verschwindet beim Behandeln des Fettes mit Zinnchloridlösung, die von Lipochromen (Carotin, Xanthophyll, Oxydationsprodukte u. a.) stammende dagegen nicht⁷. Die einzelnen Farbstoffe (Orleans, Curcuma, Saflor,

¹ Vollhase: Chem.-Ztg. **37**, 312 (1913). Quantitative Bestimmung der Konservierungsmittel s. Wizöff-Methoden 1930, S. 104f.

² Auch andere allgemeine Aldehydreaktionen (z. B. mit ammoniakalischer Silberlösung) können herangezogen werden; Näheres über die zahlreichen Formaldehydreaktionen findet man in den organisch-chemischen Handbüchern, bei König, Beythien (l. c.) usw.

³ O. Hohner: Analyst **21**, 94 (1896); Ztschr. analyt. Chem. **39**, 331 (1900); Fillinger: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **16**, 226 (1908).

⁴ Siehe Beilstein: 4. Aufl., Erg.-Bd. I, S. 299.

⁵ Zweckmäßiger Methylalkohol.

⁶ Arnold: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **10**, 239 (1905).

⁷ Arnold: ebenda **26**, 654 (1913).

Safran, Buttergelb, Metanil-, Anilin-, Sudan-, Martius-, Viktoriagelb u. a.) werden in methyllkoholischen Extrakten durch spezifische Reaktionen nachgewiesen.

i) Bedeutung der Verbrennungswärme. Für die Beurteilung des Nährwerts der Speisefette ist die Kenntnis ihrer Verbrennungswärmen wichtig.

Die Verbrennungswärmen der Fette liegen um 9300 cal/g, die der Öle um 9475 cal/g; sie sind demnach etwa doppelt so hoch wie die der anderen Nahrungsmittel; so haben z. B. Brot 2231—4458, mageres Fleisch etwa 5350, Eiweiß 5750, Stärke 4116 und Kartoffeln nur 1013 cal/g. Bestimmung s. S. 79f.

k) Weitere chemische und physikalische Untersuchungen sind denen der allgemeinen Fettanalyse analog (s. S. 724f.); im folgenden speziellen Teil wird angeführt werden, wo ihre Ausführung erforderlich ist.

2. Spezielle Prüfungen.

Außer den S. 724f. beschriebenen qualitativen und quantitativen Prüfungsmethoden, die für Fette allgemein und zum Teil auch speziell für Speisefette gelten (s. z. B. A- und B-Zahl, S. 761), sind noch folgende besondere Prüfungen hervorzuheben:

a) Butter.

Ungesalzene Butter enthält durchschnittlich 84,5 % Fett (schwankend von 82—90 %), 14 % Wasser (schwankend von 8—16 %), 0,8 % Casein, 0,5 % Milchzucker, 0,2 % Salze.

α) Wasserfreies, ätherunlösliches Nichtfett (hauptsächlich Casein, Milchzucker und Mineralsubstanz). Direkt werden meistens nur die Mineralbestandteile (vorwiegend Kochsalz und andere anorganische Konservierungsmittel) durch Veraschen und der Caseingehalt durch Kjeldahlisierung aliquoter Teile des wasserfreien Nichtfettes (Casein = $6,25 \cdot \text{Stickstoffgehalt nach Kjeldahl}$), die Milchzuckermenge dagegen als Differenz ermittelt.

Aus einem anomal hohen Caseinbefund ($> 1,5\%$) kann auf absichtliche Beimengung von Casein oder Quark geschlossen werden.

Zusätze stärkehaltiger Substanzen, z. B. von Kartoffelbrei, werden durch mikroskopische Prüfung des Nichtfettes oder nach S. 816 erkannt.

β) Das ätherlösliche Fett wird nach dem Prüfungsgang S. 724f. und Tabelle 176, S. 802, auf fremde Zusätze geprüft.

γ) Der Säuregrad darf bei sonst einwandfreier Ware bis 5 für Streichbutter, bis höchstens 8 für Back- und Kochbutter gehen. Auffällig niedriger Säuregrad weist bei abnormem Geschmack und Geruch auf „Auffrischung“ hin (das ist Umschmelzen, Waschen mit Soda od. dgl. und Dämpfen). In diesem Falle prüft man auf etwaige Auffrischung der Butter wie folgt:

δ) Löffelprobe¹. Natürliche, gute Butter schäumt stark, wenn man 1 g im Löffel über freier Flamme erhitzt; aufgefrischte Butter dagegen (ebenso geringere Sorten Margarine und anderes stärker wasserhaltiges Fett) stößt und spritzt.

ε) Waterhousesche Probe². 100 ccm destilliertes Wasser werden im Becherglas (Ø 7 cm) bis knapp 50° erhitzt; ein Teelöffel Butter wird darin unter Rühren aufgeschmolzen und das auf genau 50° erwärmte Gemisch sofort in eine Schale mit Wasser von 12° gesetzt. Man rührt die Mischung 10 min lang schnell mit einem Holzstäbchen, ebenso mischt man von Minute zu Minute das Kühlwasser durch Schwenken des Glases. Natürliche Butter zeigt nach 10 min körnige Ausscheidung, während aufgefrischte Butter (ebenso Margarine) zusammenklumpt.

¹ Hess u. Doolittle: Journ. Amer. chem. Soc. 22, 150 (1900); C. A. Crampton: ebenda 25, 358 (1903); Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 7, 43 (1904).

² Crampton: l. c.; G. F. Patrick: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 9, 174 (1905); nach der ursprünglichen Vorschrift wird statt Wasser Milch (süß oder entrahmt) benutzt.

Nur einzelne Butterproben, zu deren Herstellung angeblich pasteurisierter Rahm verwendet war, verhielten sich wie aufgefrischte Butter.

ζ) Nachweis von Seifen. Aufgefrischte, ungenügend ausgewaschene Butter enthält Alkaliselben, die durch die Rotfärbung der wässrigen Schicht beim Ausschütteln mit Wasser und Phenolphthalein oder durch die alkalische Reaktion der Asche nachzuweisen sind.

η) Mikroskopische Prüfung¹. Frische Butter zeigt bei 300–600facher Vergrößerung Tröpfchen, aufgefrischte Butter hingegen Krystallstrukturen, so daß, besonders bei Anwendung von polarisiertem Licht, auch geringe Mengen aufgefrischter Butter in frischer Butter nachgewiesen werden können.

θ) Margarine wird durch die Sesamölreaktion (S. 735f.) bzw. durch Prüfung auf Stärke (s. u.) nachgewiesen.

ι) Refraktometrische Prüfung (s. S. 88). Die Prismen des Butterrefraktometers sind so konstruiert, daß die Dispersion des reinen Butterfettes gerade kompensiert wird, daß man also bei Verwendung von weißem Licht bei reinem Butterfett eine scharfe Trennungslinie erhält, während bei fremden Fetten die Trennungslinie farbige Ränder zeigt (bei Cocosfett orange, bei den meisten anderen Fetten blau bis grün)².

b) Margarine.

Margarine enthält neben der wechselnd zusammengesetzten Fettsubstanz 9–16 bzw. 18 % Wasser (vgl. S. 811/12) und bis 3 %, Dauermargarine bis 5 % Kochsalz.

Prüfung auf Sesamöl und Stärkemehl (vgl. S. 811). Die Prüfung auf Sesamöl erfolgt nach S. 735f., auf Stärkemehl durch Betupfen der Margarine mit Jodlösung, wobei Stärke Blaufärbung bewirkt, oder auch durch Aufkochen der Margarine mit wenig Wasser und Versetzen der wässrigen Schicht mit Jod-Jodkalilösung. Quantitativ bestimmt man Stärkemehl auf Grund seiner Unlöslichkeit in Äther, Alkohol (50 Vol.-% und darüber) und alkoholischer Kalilauge, indem man das Fett in Äther löst und den die Stärke enthaltenden unlöslichen Rückstand wiederholt mit Äther, Alkohol und alkoholischer Kalilauge auszieht³.

Die Prüfung der Fettsubstanz hat sich bei den wechselnden Fettansätzen hauptsächlich auf Gegenwart tierischer Körperfette, gesundheitsschädliche Fette, z. B. Chaulmoografat (s. S. 690 u. 790) und Uchubafat (s. S. 690), sowie auf den zulässigen Höchstgehalt an Butter* (4 %, entsprechend einem Fettansatz von ≤ 100 Gewichtsteilen Milch auf 100 Teile Fett; s. Butter-Ges.) zu erstrecken.

Enthält eine Margarine kein Cocosfett, so ergibt sich z. B. für ein vorschriftsmäßiges Gemisch von Tierkörperfett (Reichert-Meißl-Zahl ≤ 1) und Butterfett (Reichert-Meißl-Zahl bis 32) eine Reichert-Meißl-Zahl von 2,24. Eine Reichert-Meißl-Zahl von > 3 deutet also auf zu hohen Gehalt an Butterfett.

Bei Anwesenheit von Cocosfett erfolgt die Bestimmung nach S. 761.

Gehärtete Fette werden nach S. 828 nachgewiesen. Da die Spitzenmarken der Margarine weder Cocosfett noch Hartfette enthalten, bedeutet der Nachweis dieser Fette, daß eine Margarine II. Qualität untersucht wurde.

¹ Methode von Brown, Taylor und Richards; s. J. A. Hummel: Journ. Amer. chem. Soc. 22, 327 (1900); C. A. Crampton: ebenda 22, 703 (1900); Winkler: Österr. Molkerei-Ztg. 15, 213 (1908); Bömer: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 16, 27 (1908).

² N. N. Godbole u. Sadgopal: Butter-Fat (Ghee), Benares 1930; s. auch Grün: Analyse, Bd. 1, S. 127.

³ Über Einzelheiten vgl. die Wizöff-Vorschrift, Deutsche Einheitsmethoden 1930, S. 115/16; über ein anderes Verfahren s. A. Schmidt: Chem.-Ztg. 52, 671 (1928).

⁴ Statt des Verbotes der Butterbeimischung ist neuerdings (1933) ein Zwang zur Butterbeimischung in Aussicht genommen, wie er in Holland schon länger besteht.

Ältere Margarine ist oft an fleckiger Farbe zu erkennen und mikroskopisch auf Kolonien von *Penicillium glaucum* zu prüfen.

Künstliche Geschmacks- bzw. Aromastoffe wie Amylacetat sind im Wasserdampfdestillat zu erkennen; auf Diacetyl prüft man im Destillat durch Überführung in Nickeldimethylglyoxim (s. S. 641).

Prüfung auf Eigelb¹. 300 g Margarine werden 2–3 h auf 50° erwärmt, in einem angewärmten Scheidetrichter mit 150 ccm 2%iger Kochsalzlösung kräftig durchgeschüttelt und nochmals 2 h auf 50° gehalten. Die abgezogene, wässrige Schicht wird durch Abkühlen und mehrfaches Filtrieren (feuchtes Filter) geklärt. Erhält man beim Ausschütteln von 10 ccm Filtrat, die mit 1 ccm 1%iger Schwefelsäure aufgeköcht worden sind, mit Äther farblose Ätherschicht, so ist genuines Eigelb nicht zugegen. Da Gelbfärbung des Äthers außer durch Eigelb auch durch fremde Eiweiß- oder Farbstoffe hervorgerufen sein kann, ist das Eigelb (Vitellin) noch durch Dialyse zu identifizieren:

50 ccm des völlig klaren Filtrats werden in einen gut gewaschenen, feuchten Dialysatorschlauch gefüllt und mit diesem in klares Wasser gehängt. Eine Trübung nach 5–6 h, die auf Kochsalzzusatz wieder verschwindet, läßt die Gegenwart von Vitellin erkennen; Eier- und Pflanzenalbumin, Casein zeigen diese eigentümliche Löslichkeit in Kochsalzlösung nicht.

Prüfung auf Lecithin erfolgt durch Nachweis organisch gebundener Phosphorsäure nach S. 672.

Prüfung auf Rohrzucker. Dieser wird der Margarine mitunter zugesetzt, um das „Bräunen“ beim Braten hervorzurufen; er ist neben dem normalerweise vorhandenen Milchsäurekristallin nachzuweisen:

Zur qualitativen² Prüfung schmilzt man 100 g Margarine auf, erwärmt die abgezogene wässrige Flüssigkeit auf 85–90°, schüttelt sie mit gleichem Volumen einer Mischung aus 2 Vol. frischbereiteter Bleiacetatlösung (500 g Acetat in 1200 g Wasser) und 1 Vol. Ammoniak ($d_{15} = 0,944$) $\frac{1}{2}$ min tüchtig durch und filtriert. 3 ccm des klaren, farblosen Filtrats geben, mit gleichem Volumen Diphenylaminlösung (10 ccm 10%iger alkoholischer Diphenylaminlösung + 25 ccm Eisessig + 65 ccm Salzsäure 1,19) im kochenden Wasserbade erhitzt, nach 10 min Blaufärbung, schon wenn 0,1% Saccharose vorliegt. Nitrate, Nitrite und die gebräuchlichen Konservierungsmittel stören die Reaktion nicht.

Die quantitative Bestimmung beruht auf der Eigenschaft der Citronensäure, Saccharose, nicht aber Milchsäure zu invertieren³. 100 g Margarine werden mit 60 ccm erwärmter, schwacher Sodalösung vermischt, wodurch die Möglichkeit der Inversion durch Milchsäure verhindert wird. Man läßt die Mischung einige Stunden in warmem Wasser stehen, so daß das Fett stets geschmolzen bleibt. Nach dem Abkühlen und Durchbohren der erstarrten Fettschicht wird die wässrige Lösung abgesehen, Casein mit Citronensäure gefällt und filtriert. Je 25 ccm des Filtrats werden direkt und nach Inversion ($\frac{1}{2}$ h mit 5 ccm 10%iger Citronensäurelösung gekocht) mit Fehlingscher Lösung behandelt. Bei der Berechnung des Saccharosegehaltes aus der gefundenen Cu_2O -Menge ist der Wassergehalt der Margarine zu berücksichtigen.

c) Schweineschmalz.

Die Säurezahl des unverdorbenen Fettes liegt zwischen 0,2 und 0,9.

Wasserbestimmung. Da der Wassergehalt im Schweineschmalz normalerweise sehr gering ($\leq 0,3\%$) ist, muß die Trocknung des Fettes zur Wasserbestimmung im indifferenten Gasstrom (H_2 , CO_2) erfolgen, so daß der durch Entweichen von Wasser verursachte Trocknungsverlust nicht durch oxydative Gewichtszunahme kompensiert wird.

¹ G. Fendler: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 6, 977 (1903).

² Rothenfußer: ebenda 18, 135 (1909).

³ Mecke: Ztschr. öffentl. Chem. 5, 496 (1899); Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 3, 415 (1900).

In einer wie folgt ausgeführten Vorprobe¹ kann der Wassergehalt annähernd aus der Trübungstemperatur ermittelt werden, da sich Schmalz beim Erstarren einige Grade unterhalb der Temperatur trübt, bei der es mit Wasser gesättigt wurde.

In einem starkwandigen, mit 10 g Schmalz gefüllten Reagensglas (9 cm lang, 18 cm Inhalt), in das ein Thermometer (bis etwa 100°, in 1/2° geteilt) durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen bis in die Mitte der Fettschicht ragt, wird das Schmalz vorsichtig über freier Flamme klargeschmolzen und unter mäßigem Schütteln an der Luft bis zur Trübungstemperatur abgekühlt (s. Tabelle 178). Die Versuche werden 1—2mal kontrolliert.

Tabelle 178. Trübungstemperaturen und Wassergehalt des Schweineschmalzes.

Wasser %	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40	0,45
Trübung bei °C . . .	40,5	53	64,5	75,2	85,0	90,8	95,5
Klarschmelzen bei °C	50—52	bis 70	bis 70	bis 95	bis 95	bis 95	> 95

Schweineschmalz, dessen Trübungstemperatur konstant oberhalb 75° liegt und auf einen Wassergehalt über 0,3% deutet, ist als verfälscht anzusehen und gravimetrisch auf Wassergehalt zu untersuchen. Letzteres geschieht auch, wenn sonstige Trübstoffe vorhanden sind.

Prüfung auf Zusätze. Zur Erkennung von Zusätzen anderer tierischer Fette werden die Kennzahlen (s. Tabelle 176) und vor allem die Bömerschen Schmelzpunktdifferenzzahlen (s. S. 741) herangezogen. Pflanzenfette geben sich durch die Phytosterinacetatprobe und ihre spezifischen Reaktionen zu erkennen, doch sind die Reaktionen auf Cottonöl und Sesamöl wegen ihrer Überempfindlichkeit mit Vorsicht zu verwenden; Hartfette sind nach S. 828 nachzuweisen.

d) Gänseschmalz.

Dieses Fett wird häufig mit Schweineschmalz verschnitten; der Nachweis ist sehr schwierig — daher besteht Deklarationszwang — und kann evtl. nach einem Erstarrungspunkts-Differenzverfahren von Polenske² erfolgen. Kennzahlen s. S. 804.

e) Speisetalg.

Die Prüfung des Talges erstreckt sich auf Geschmack, Geruch, Farbe, freie Säure. Als Verfälschung kommen gehärtete Fette (Nachweis s. S. 828) in Betracht.

Guter Talg soll höchstens 0,003—0,004% Stickstoff (nach Kjeldahl) aufweisen, da größerer Stickstoffgehalt die schädliche Gegenwart fäulnisregender Stoffe infolge mangelhafter Reinigung zu erkennen gibt³.

f) Kakaobutter⁴.

Kakaobutter wird oft mit hydriertem Cocosfett, Illipefett usw. verfälscht. Als vollwertig gilt in Deutschland nur die Preßbutter, so daß

¹ E. Polenske: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 13, 754 (1907); s. auch Erlaß zum Fleischbesch.-Ges., 24. 6. 1909, Anlage 2. Vgl. Fischer u. Schellens: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 16, 161 (1908).

² Polenske: Arb. Gesundh.-Amt 26, 444 (1907); 29, 272 (1908); Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 14, 758 (1907); 17, 281 (1909).

³ Fachini u. Somazzi: Ind. Olii minerali Grassi 2, 55 (1922).

⁴ Kakaobutter wird nicht nur als Speisefett (bzw. zur Herstellung von Schokoladen), sondern auch für pharmazeutische Zwecke (S. 940) verwendet.

Zusätze von Extraktionsbutter gleichfalls als Verfälschungen angesehen werden (vgl. S. 695). Bei geschickten Fälschungen lassen die Kennzahlen keinen Schluß auf Reinheit zu. Zuverlässiger ist dann die

Reibeprobe (Wizöff-Methode). Bei einer Raumtemperatur von 15—20° werden einige Gramme des gut erstarrten Fettes in einem mittelgroßen Porzellanmörser mit einem Porzellanpistill unter leichtem Druck zerrieben. Während reine Kakaopreßbutter dabei bröckelt, allenfalls (besonders bei stärkerem Druck) leicht zusammenbackt, ohne aber eine völlig zusammenhängende, schmierende oder zähsalbenartige Masse zu ergeben, bilden andere Fette mehr oder weniger schmierende Massen (Kontrollprobe mit reiner Kakaobutter notwendig). Auch Extraktionskakaobutter neigt zum Schmieren.

Farbreaktion auf Kakaobabfall-Extraktionsfett (Wizöff-Methode).

Etwa 5 ccm des geschmolzenen Fettes werden im Reagensglas mit etwa 1 ccm einer Mischung aus 2 Teilen rauchender HCl und 1 Teil HNO_3 ($d = 1,145$) geschüttelt und einige Minuten stehen gelassen. Man erwärmt das Gemisch etwa 5 min im Wasserbade unter mehrfachem Umschütteln auf 50—70° und setzt dann, falls nur eine schwache Verfärbung eingetreten ist, noch etwa 1 ccm der Säuremischung zu. Bei Gegenwart von Kakaobabfall-Extraktionsfett zeigt sich deutlich rotbraune Verfärbung.

Kennzahlen. Wenn die üblichen Kennzahlen versagen, prüft man auf fremde Fette wie folgt:

Nach Issoglio¹ werden 4 g Kakaobutter in einem 18 cm langen und 2,5 cm weiten Reagensglas vorsichtig auf dem lauwarmen Wasserbade in 8 g Äther gelöst. Die Lösung wird in Eiswasser $\frac{1}{2}$ h gekühlt, dann werden die ausgeschiedenen Krystalle scharf abgesaugt und mit wenig Alkohol-Äther gewaschen. Nach dem Trocknen bestimmt man ihren Schmelzpunkt (F_s). Sie werden nun verseift, die Seifen zerlegt und die Fettsäuren in Äther aufgenommen; die ätherische Lösung wird gewaschen, getrocknet und verdampft. Vom Rückstand wird nach 12-std. Liegen im Eisschrank der Schmelzpunkt (F_a) bestimmt. Bei reiner Kakaobutter ist nun der Unterschied zwischen $F_a - F_s$ mindestens gleich $\frac{1}{3} F_s$, bei den üblichen Ersatzmitteln dagegen $< \frac{1}{3} F_s$.

Nach H. Fincke² beträgt die Differenz Schmelzpunkt der Fettsäuren—Schmelzpunkt des Fettes bei reiner Kakaobutter beim Fließschmelzpunkt 16—19°, beim Klarschmelzpunkt 16,5—20°, bei den meisten Ersatzfetten (außer bei raffinierter Illipe- und Shea-Butter) ist sie viel kleiner, zum Teil sogar negativ. Ebenso ist die Differenz Klarschmelzpunkt der Fettsäuren—Jodzahl der Fettsäuren³ bei reiner Kakaobutter (14—19) viel höher als bei den meisten Ersatzfetten, von denen gehärtete Fette wiederum zum Teil negative Werte liefern; bei gehärtetem Cocosfett liegt die Differenz allerdings etwas höher als bei reiner Kakaobutter, so daß geeignete Kompositionen verschiedener Hartfette auch die richtigen Werte für Kakaobutter zeigen können.

g) Speiseöle (Tafelöle usw.).

Diese Öle werden nach S. 724f. auf die in Tab. 172f., S. 786f., angegebenen Eigenschaften geprüft. Die Farbreaktionen (s. S. 733f.) sind zwar in zahlreichen amtlichen Verordnungen vorgeschrieben, aber mit großer Vorsicht auszuwerten.

¹ Issoglio: Ind. chimica 4, 145, 278 (1929); C. 1929, II, 3256.

² H. Fincke: Die Kakaobutter und ihre Verfälschungen, S. 127 u. 130—133. Stuttgart: Wiss. Verlags-Ges. 1929.

³ Ebenda S. 128.

B. Gehärtete Fette¹.

(Bearbeitet von F. Wittka.)

I. Technologisches.

Die Umwandlung der bei Zimmertemperatur flüssigen Fette und Fettsäuren in feste Produkte ist ein altes Problem der Fettchemie, da die festen Fette infolge ihrer leichteren Verwendbarkeit als Speisefette, die festen Fettsäuren wegen ihrer Eignung als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kerzen und Kernseifen im allgemeinen gesuchter sind, als die flüssigen Produkte.

Ölsäure wird schon seit langer Zeit in der Stearinindustrie technisch durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 und Destillation des entstandenen Oxy-stearin-schwefelsäureesters mit Wasserdampf in die feste Isoölsäure übergeführt (s. S. 829). Andere Verfahren, wie die Umwandlung der Ölsäure in Elaidinsäure² vom Schmelzpunkt $44,4^\circ$, die Reduktion der Ölsäure zu Stearinsäure mit Jodwasserstoff³ und amorphem Phosphor, die Umwandlung der Ölsäure in Palmitinsäure⁴ durch die Alkalischemelze, die Gewinnung fester Produkte durch Erhitzen der Ölsäure mit Chlorzink⁵ nach Saizew, haben keine praktische Auswertung gefunden.

Das Problem der Überführung der flüssigen Glyceride ungesättigter Säuren in feste Fette durch katalytische Hydrierung wurde hingegen erst 1902 von Normann⁶ gelöst, und zwar durch Übertragung der katalytischen Hydrierung organischer Verbindungen in Dampfform nach Sabatier und Senderens⁷ auf flüssige Fette unter Anwendung von auf Bimsstein feinverteiltem Nickel als Katalysator und Wasserstoff bei 180° .

An Stelle von metallischem Nickel benutzte man später Nickel-Verbindungen, in erster Linie Nickeloxyd⁸, nach dem Vorschlag von Ipatiew⁹ ohne Druck bei $240\text{--}260^\circ$, ferner Nickelcarbonat¹⁰, -borat¹¹, -formiat¹², Nickelcarbonyl¹³ u. a.¹⁴. Bei allen diesen Katalysatoren, welche unter der Einwirkung des Wasserstoffs und der erhöhten Temperatur bei Einsetzen der Fettreduktion eine mehr oder weniger tiefdunkle Färbung annehmen, ist der Effekt auf die Reduktion der Salze

¹ Literatur: W. Fahrion: Die Härtung der Fette, 2. Aufl. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn 1921; Ubbelohde-Goldschmidt-Hartmann: Handbuch der Chemie und Technologie der Fette, Bd. 4, S. 193—368. 1926. H. Schönfeld: Die Hydrierung der Fette. Berlin: Julius Springer 1932.

² Boudet: Liebigs Ann. 4, 11 (1832).

³ G. Goldschmidt: Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 72, 366 (1874).

⁴ Varrentrapp: Liebigs Ann. 35, 210 (1840).

⁵ Max v. Schmidt, R. Benedikt: Monatsh. Chem. 11, 90 (1890); K. H. Bauer u. P. Panagoulas: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 37, 189 (1930).

⁶ Normann: D.R.P. 141 029 (1902), übertr. an Leprince u. Siveke, Herford.

⁷ Sabatier: Compt. rend. Acad. Sciences 128, 1173 (1899).

⁸ Erdmann u. Bedford: D.R.P. 292 649 (1911).

⁹ Ipatiew: Ber. 42, 2092 (1909). ¹⁰ Teichner: E.P. 146 407 (1920).

¹¹ L. Ubbelohde u. H. Schönfeld: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27, 425 (1930).

¹² Wimmer u. Higgins: D.R.P. 312 668 (1913); Seifensieder-Ztg. 40, 1361 (1913).

¹³ Shukoff: D.R.P. 241 823 (1910).

¹⁴ H. Schönfeld: Seifensieder-Ztg. 41, 945 (1914).

bzw. Oxyde zu besonders fein verteiltem Nickelmetall zurückzuführen¹. Die feine Verteilung des Metalles soll seine Vorbereitung und Verteilung auf Trägern überflüssig machen. Mit sehr fein verteiltem Nickel ließen sich Fette sogar bei gewöhnlicher Temperatur härten².

An Stelle von Bimsstein wird heute allgemein Kieselgur³ als Trägersubstanz angewendet, obwohl auch viele andere Substanzen als Träger vorgeschlagen wurden. Die erhöhte Wirksamkeit des auf Kieselgur niedergeschlagenen Nickels⁴ gegenüber dem bloßen, fein verteilten Metall ist auf die Vergrößerung der allein wirksamen Metalloberfläche zurückzuführen.

Nach Ellis ist Nickel als Katalysator geeigneter als Oxyde und Salze, weil die im Vergleich zum Nickelkatalysator (180°) höhere Reduktionstemperatur der Oxyd- und Salzkatalysatoren (200—250°) den Geschmack der Fette für Speisefette ungünstig beeinflusst. Die Ansichten über größere Empfindlichkeit des Nickelkatalysators im Vergleich zum Oxydkatalysator gegen sog. Katalysatorgifte sind dagegen nicht zutreffend⁵. Von den Edelmetallen Platin, Palladium⁶ und Osmium genügen im Gegensatz zu den in Mengen von 0,5—1% benutzten Nickelkatalysatoren bereits Mengen von 0,001—0,002% des zu reduzierenden Fettes zur katalytischen Reduktion. Trotzdem haben die Edelmetallkatalysatoren für die Härtung der Öle keine praktische Bedeutung erlangt.

Die Großbetriebe arbeiten heute fast alle mit metallischem Nickel als Katalysator und mit Kieselgur als Träger. Die Hydrierung bzw. Härtung der Öle erfolgt in geschlossenen Autoklaven bei Temperaturen über 180° unter einem Wasserstoffdruck von 1—6, meistens etwa 4 at. Der verwendete Wasserstoff muß sehr rein sein und wird meistens im eigenen Betriebe durch Elektrolyse oder aus Wasser-gas erzeugt.

Durch Wahl geeigneter Bedingungen bei der Reduktion der Katalysatoren ist es möglich, verschiedenen aktiven Katalysatoren herzustellen, welche auch eine Härtung bei verschiedenen Temperaturen ermöglichen. Einen großen Fortschritt bedeutet die Verwirklichung der kontinuierlichen Härtung durch Bolton und Lush⁷ unter Verwendung aktivierter Nickelspäne als Katalysator, über welche Öle und Wasserstoff im Gegenstrom geleitet werden. Ein abschließendes Urteil über dieses Verfahren kann noch nicht gegeben werden.

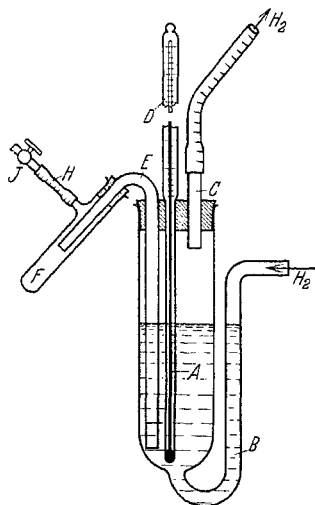


Abb. 199. Laboratoriumsapparat zur Fetthärtung.

¹ W. Meigen u. Bartels: Journ. prakt. Chem. **89**, 290 (1914); E. Erdmann: ebenda **87**, 425 (1913); **91**, 469 (1915); **92**, 390 (1915); Siegmund u. Suida: ebenda **91**, 442 (1915); Boßhard u. Fischli: Ztschr. angew. Chem. **28**, 365 (1915); W. Normann: Chem.-Ztg. **39**, 29, 41 (1915); **40**, 381, 757 (1916); Ber. **55**, 2193 (1922).

² Kelber: ebenda **49**, 55 (1916); M. Tanaka: Chem.-Ztg. **48**, 25 (1924).

³ E. C. Kayser: Amer.P. 1004035, 1008474 (1911); Wilbuschewitz: D.R.P. 228128 (1909).

⁴ L. Ubbelohde u. Th. Svanoe: Ztschr. angew. Chem. **32**, 257, 269, 276 (1919).

⁵ W. Normann: Chem.-Ztg. **40**, 758 (1916).

⁶ A. Skita u. C. Paal: D.R.P. 230724 (1909).

⁷ E. R. Bolton: E.P. 162370 (1920); Technical Research Works u. E. J. Lush: E.P. 203218 (1922); s. auch Normann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **33**, 161 (1926).

Für Fetthärtungsversuche im Laboratoriumsmaßstab hat sich folgende einfache Anordnung¹ gut bewährt (Abb. 199): Das weite Reagensglas *A* (je nach der zu härtenden Fettmenge etwa 4—8 cm weit, 10—20 cm hoch) ist am Boden mit einem Gaseinleitungsrohr *B* versehen. Durch den dreifach durchbohrten, mit Kollodium gut abdichtenden Korken führen das Wasserstoffableitungsrohr *C* (mittels Schlauch ins Freie oder in einen Abzugskanal ohne Lockflamme zu führen), das Thermometer *D* sowie ein zur Probeentnahme dienendes Rohr *E*, das mit einem Sauggläschen *F* verbunden wird. Das Ansatzrohr von *F* wird durch Gummischlauch *H* und Quetschhahn *J* verschlossen.

A wird zu $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ mit dem zu härtenden Öl beschickt; dazu gibt man 1% Nickelformiat (oder einen anderen Katalysator), leitet durch *B* einen lebhaften H_2 -Strom ein² und erhitzt im Ölbad allmählich auf 230—250°. Bei dieser Temperatur wird das hellgrüne Nickelformiat, welches durch den H_2 -Strom aufgewirbelt und gut verteilt wird, zu feinverteiltem (zum Teil kolloidem) schwarzen Nickel reduziert. Man hält hierauf unter ständigem H_2 -Einleiten die Temperatur weiter auf 230—240° und nimmt von Zeit zu Zeit (z. B. alle 30 min) durch vorsichtiges Saugen am Schlauch *H* bei geöffnetem Hahn *J* eine Probe von 1—2 ccm Öl, die durch Heißfiltration von dem beigemengten Ni getrennt und nach Bedarf auf Schmelzpunkt, Brechung und Jodzahl geprüft werden kann. Soll die Substanz vollständig hydriert werden — z. B. zur Herstellung von Behensäure(-äthylester) aus Erucasäure —, so gibt man nach einigen (z. B. 5) Stunden Hydrierungsdauer (nach Abkühlen) wieder frischen Katalysator hinzu.

In letzter Zeit hat man mit Erfolg versucht, das Gebiet der Reduktionen von Fetten bzw. Fettsäuren durch Wasserstoff in Gegenwart von Metallen als Katalysatoren bei anderen technischen Aufgaben weiter auszubauen³.

II. Theorien der katalytischen Hydrierung.

Nach Normann⁴ gibt es bei allen katalytischen Hydrierungen, auch der unter Benutzung von Nickeloxiden und Nickelsalzen ausgeführten Fetthärtung, „keine Fetthärtung ohne freies Metall“. Letzteres entsteht auch aus den Nickeloxiden und Salzen bei der Reduktion, eine Ansicht, die heute fast allgemein angenommen ist. Dagegen vertrat E. Erdmann⁵ den heute verlassenen Standpunkt, daß sich bei der Verwendung von Nickeloxyd als Katalysator Nickelsuboxyd bilde, welches die eigentlich katalysierende Substanz sei.

¹ Auch der sog. „Rührbecher nach Normann“ (Hersteller: Ströhlein & Co., Düsseldorf), ein mit Rührwerk versehenes kupfernes Gefäß für 100 ccm Öl, wird für Probehärtungen viel benutzt.

² Der H_2 wird aus einer Bombe oder einem Kippischen Apparat ($Zn + HCl$) entnommen und mit Lauge, $HgCl_2$, $KMnO_4$ und H_2SO_4 gewaschen. Er muß frei von As oder anderen Katalysatorgiften sein. Zwischen die H_2SO_4 -Waschflasche und das Härtungsgefäß schaltet man noch eine leere Sicherheitsflasche, damit etwa zurücksteigendes Öl nicht in die H_2SO_4 läuft.

³ Nach einer Patentanmeldung der I. G. Farbenindustrie [D. Pat.-Anm. B, 122821 vom 20. 11. 1925; s. auch O. Schmidt: Ber. 64, 2051 (1931)] kann man z. B. Fettsäuren durch Reduktion der Carboxylgruppe mit Wasserstoff in Gegenwart von Kupfer und Kobalt als Katalysatoren in Alkohole und Kohlenwasserstoffe überführen. Später wurde die Reaktion durch Anwendung von Wasserstoff unter Hochdruck bis 250 at und Kupfer als Katalysator zur technischen Herstellung von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen aus Fetten und Fettsäuren vervollkommenet; Schrauth, Schencku. Stieckdorn: Ber. 64, 1314 (1931); Schrauth ebenda 65, 93 (1932); s. auch Normann: Ztschr. angew. Chem. 44, 714 (1931); Adkins u. Folkers: Journ. Amer. chem. Soc. 53, 1905 (1931).

⁴ Normann: Chem.-Ztg. 40, 381 (1916).

⁵ Erdmann: Journ. prakt. Chem. 87, 425 (1913); 91, 469 (1915).

Im Gegensatz zu der auch durch Versuche von C. Kelber¹ und A. Skita² gestützten Auffassung von Normann³ sollen nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz⁴ Platin, Palladium und Nickel bei der Hydrierung nur dann katalytisch wirken, wenn sie wenigstens Spuren von Sauerstoff enthalten; die Wasserstoffübertragung beim Platin soll auf einem fortlaufenden Wechsel zweier Valenzstufen des Metalls beruhen, wobei sich ein Superoxydhydrür bildet.

Die ältere Anschauung über den eigentlichen Mechanismus der Hydrierung, wonach eine primäre Bindung des Wasserstoffs an den Metallkatalysator erfolge, gilt heute als überwunden⁵. Die ungesättigte Verbindung, nicht der Wasserstoff, wird von der Katalysatoroberfläche unter Bildung einer sehr unbeständigen Komplexverbindung gebunden; die Geschwindigkeit der Hydrierung ist durch diesen Vorgang bestimmt; denn sie wächst mit steigendem Drucke — wenn die Katalysatormenge nicht außerordentlich gering ist und die zu hydrierende Substanz nicht eine besondere Affinität zum Katalysator zeigt — streng linear. Bei intermediärer Bildung einer Metall-Wasserstoffverbindung, die dann wieder Wasserstoff abspaltet, müßte dagegen die Hydrierungsgeschwindigkeit proportional dem Quadrate des Druckes zunehmen. Die olefinische Komplexverbindung addiert Wasserstoff und zerfällt dann unter Freiwerden des Metalls:



Wichtig ist, daß bei Versuchen zur Hydrierung ohne Katalysator mit aktiviertem Wasserstoff Ölsäure teilweise gehärtet werden konnte⁶.

Die Wirksamkeit eines Katalysators ist gegeben durch die Bedingungen bei der Fällung und bei der Reduktion. Sie wird stark herabgesetzt durch Anwesenheit von gewissen, besonders in ungereinigten Fetten häufig vorkommenden Verbindungen, sog. „Katalysatorgiften“. Zu diesen gehören Schwefelverbindungen, Blausäure, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Eiweißkörper und gewisse Metalle oder deren Verbindungen. Die Vergiftung geht in manchen Fällen bis zur völligen Aufhebung der katalytischen Wirkung, zuweilen aber nur bis zu einer partiellen „Lähmung“ des Katalysators⁷.

Durch Zusatz einer geringen Menge eines anderen Metalloxyds, z. B. Al_2O_3 , MgO , konnte die Aktivität eines Nickeloxyd-katalysators gesteigert werden⁸, so auch durch Zusätze kleiner Mengen Kupfer⁹. Durch Zusatz von Lanthanoxyd wurde die Wirksamkeit gesteigert, durch Ceroxyd vermindert¹⁰.

¹ C. Kelber: Ber. 54, 1701 (1921); 57, 136, 142 (1924).

² A. Skita: ebenda 55, 139 (1922).

³ Normann: ebenda 55, 2193 (1922).

⁴ Willstätter u. Waldschmidt-Leitz: ebenda 54, 113 (1921); s. auch F. F. Rupert: Journ. Amer. chem. Soc. 42, 402 (1920).

⁵ Armstrong: Vortrag in der Chem. Sektion der British Assoc.; Bull. Matières grasses 14, 6277 (1922); vgl. Armstrong u. Hilditch: Proceed. Roy. Soc. London Serie A 100, 240 (1921); s. auch Fahrion: l. c., S. 34f.; A. R. Olson u. C. H. Meyers: Journ. Amer. chem. Soc. 48, 389 (1926).

⁶ H. J. Waterman u. S. H. Bertram: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 32, 255 (1927).

⁷ Rosenmund u. Zetzsche: Ber. 54, 425, 638, 2885 (1921); 55, 2774 (1922); vgl. Abel: ebenda 54, 1407 (1921); Kita, Mazume u. Kino: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 32, 262 (1925); Andrews: Chem. Trade Journ. 1929, 277.

⁸ E. Erdmann: Journ. prakt. Chem. 87, 425 (1913); C. Ellis: Seifensieder-Ztg. 40, 196 (1913); S. Fokin: Ztschr. angew. Chem. 22, 1497 (1909); Paal: Ber. 44, 1013 (1911); Paal u. Karl: ebenda 46, 3069 (1913); Paal u. Windisch: ebenda 46, 4010 (1913); Paal u. Hartmann: ebenda 51, 711 (1918).

⁹ Armstrong u. Hilditch: Proceed. Roy. Soc., London Serie A 102, 27 (1922).

¹⁰ W. S. Ssadirow: Journ. angew. Chem. [russ.] 3, 573 (1930).

III. Chemischer Verlauf der Fetthydrierung.

Bei Ölen mit mehrfach ungesättigten Säuren hat sich gezeigt¹, daß die Hydrierung unvollständig selektiv verläuft. Bei einem hohen Gehalt des Öles an mehrfach ungesättigten Säuren werden anfangs nur diese hydriert, erst später, nach K. A. Williams² bei einem Linolsäuregehalt unter 10 %, auch die vorhandene Ölsäure. Die Wichtigkeit dieses Befundes liegt in der Möglichkeit, die natürlichen trocknenden und halbtrocknenden Öle durch partielle Hydrierung in nichttrocknende Speiseöle³ überzuführen.

Die Hydrierung selbst ist ein umkehrbarer Prozeß. Schon Normann⁴ hat darauf hingewiesen, daß bei weitgehenden Härtungen häufig in der letzten Phase die Jodzahl vorübergehend steigt, anstatt weiter zu fallen. Nach A. Markman und W. Wassiljew⁵ setzt bei einer Härtung über 270° die Dehydrierung ein.

Die Erhöhung des Schmelzpunktes der Öle ist nicht allein auf die Anlagerung von Wasserstoff, d. h. Bildung von gesättigten Säuren, zurückzuführen, sondern daneben auch auf die Umlagerung zu festen Säuren der Isoölsäurereihe⁶. Die Mengen dieser Isosäuren sind von der Art der Härtung und des Katalysators abhängig; immer aber sind sie größer als die in den natürlichen Fetten vorhandenen Mengen Isoölsäure, so daß der Nachweis größerer Mengen Isoölsäure⁷ gleichzeitig denjenigen gehärteter Fette darstellt.

Bei der Härtung der Öle, insbesondere bei hohen Temperaturen, treten auch Nebenreaktionen ein, die sich schon durch das Auftreten des unangenehmen, leider jedem Hartfett eigentümlichen Härtungsgeruches bemerkbar machen. Nach Mielck⁸ ist der Geruch auf ätherartige Umwandlungsprodukte des Glycerins zurückzuführen. Andere Nebenreaktionen bewirken die Bildung von Kohlenwasserstoffen⁹ (s. S. 638 u. 822, Fußn. 3).

Bezüglich der Hydrierung von Ricinusöl nach der Methode von Normann wurde gefunden, daß unter 200° im wesentlichen nur die Doppelbindung abgesättigt

¹ Marcusson u. Meyerheim: Ztschr. angew. Chem. **27**, 201 (1914); Schestakow u. Kuptschinsky: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **42**, 741 (1922); H. P. Kaufmann: Ber. **60**, 50 (1927); K. A. Williams: Journ. Soc. chem. Ind. **46**, 446 (1928); K. H. Bauer u. F. Ermann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 241 (1930); Hilditch u. Vidyarthi: Proceed. Roy. Soc., London Serie A **126**, 552, 563 (1929); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 354 (1930); H. J. Waterman u. S. H. Bertram: Journ. Soc. chem. Ind. **47**, 79 (1929).

² K. A. Williams: ebenda **46**, 449 (1928); Suzuki u. Inouye: Proceed. Imp. Acad. Tokyo **6**, 266 (1930).

³ Normann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 277 (1922).

⁴ Normann: ebenda **30**, 3 (1923); H. A. Levey: Amer. P. 1374589 (1916); Kita, Mazume u. Kino: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **31**, 165 (1924).

⁵ A. Markman u. W. Wassiljew: Masloboino Shirowoje Djelo **1928**, Nr. 8, 23.

⁶ Ch. W. Moore: Journ. Soc. chem. Ind. **38**, 320 (1919); Talanzew: Masloboino Shirowoje Djelo **1927**, Nr. 1, 23; S. Ueno u. Z. Okamare: Journ. Soc. chem. Ind. Jap. Suppl. **30**, 184 (1928); Tütünikoff: Masloboino Shirowoje Djelo **1930**, Nr. 4/5, 56.

⁷ Grün: Analyse, Bd. I, S. 372.

⁸ Mielck: Seifensieder-Ztg. **57**, 425 (1930); vgl. auch W. Normann: Ztschr. angew. Chem. **44**, 717 (1931).

⁹ S. Ueno: Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **33**, 264 B (1930); S. Ueno u. R. Yamasaki: ebenda **33**, 451 B (1930).

wird¹; oberhalb 200° wird auch die Hydroxylgruppe reduziert, bei Anwendung von Nickeloxyd nach Erdmann oft sogar noch schneller als die Doppelbindung. Im ersten Falle werden Fette mit einem Schmelzpunkt bis 81° und einer Hydroxylzahl von etwa 100 erhalten; Hydrierung bei 250° ergibt hingegen Fett mit Hydroxylzahlen von nur 31.

IV. Eigenschaften der gehärteten Fette.

Aus den flüssigen Ölen werden durch katalytische Hydrierung je nach deren Stärke die verschiedensten Produkte von weicherer oder festerer Konsistenz gewonnen. Sie zeigen alle den charakteristischen, scharfen bzw. „blumigen“ Härtergeruch (s. o.).

Weiche bis mittelharte Reduktionsprodukte zeigen in Farbe, Konsistenz, und nach Raffination zum Teil auch in Geruch und Geschmack, Ähnlichkeit mit Schweineschmalz, stärker gehärtete Fette mit Rinds- und Hammeltaig. Mit fortschreitender Härtung steigen Schmelzpunkt und Dichte, während im selben Maße Jodzahl, Löslichkeit in Äther usw. und Brechungskoeffizient sinken. Durch die Härtung werden die Öle, z. B. Trane, auch weitgehend gebleicht und desodoriert. Diese gehärteten Produkte werden im Vergleich zu den ungehärteten Fetten nur in vermindertem Maße ranzig.

Die gehärteten Fette werden nach ihrem Schmelzpunkt und dem Ausgangsöl gehandelt. Für die Speisefettindustrie härtet und raffiniert man in der Hauptsache Waltran, Erdnußöl, Sesamöl, Cottonöl, für technische Zwecke Leinöl, Sojaöl und die verschiedenen Trane.

Am meisten werden Hartfette vom Schmelzpunkte 40–42° und 50–52° verwendet, daneben noch besonders Erdnuß-Weichfette vom Schmelzpunkt 32–34° und 36–38°. In der folgenden Tabelle der Kennzahlen der wichtigsten Hartfette sind die Brechungsexponenten nicht mitangeführt, da ihnen die ihnen früher zugeschriebene Bedeutung als Bewertungskonstante nicht mehr zukommt; je nach der Art der Härtung können gehärtete Fette vom gleichen Schmelzpunkt, aus den gleichen Ölen hergestellt, verschiedene Brechungsexponenten zeigen.

Tabelle 179. Kennzahlen der wichtigsten Hartfette².

Art des Fettes	Schmelzpunkt °	Erstarrungspunkt °	Jodzahl
Erdnuß-Schmalz	32/34	—	etwa 68
„ Hartfett	40/42	—	„ 64
Soja-Hartfett	38/39	etwa 32	„ 62
Tran-Schmalz	36/38	„ 30	etwa 60–70
„ Hartfett I. . . .	40/42	„ 35	„ 50–55
„ „ II. . . .	44/46	„ 40	„ 40–45
„ „ III. . . .	50/52	„ 47	„ 25–35
Gehärtetes Ricinusöl . .	80/82	—	„ 8–10
Cocos-Hartfett	etwa 34	„ 30	„ 0–1
Palmkern-Hartfett . . .	„ 40	—	„ 0–1

Die gehärteten Fette des Handels tragen die verschiedensten Phantasienamen, je nach den Fabriken, in denen sie erzeugt werden.

¹ F. Jurgens u. W. Meigen: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 3, 99, 116 (1916).

² H. Twisselmann: Privatmitt.

V. Wertbeurteilung der gehärteten Fette.

Nachdem in der Seifenindustrie anfangs bei alleiniger Verwendung von gehärteten Fetten oder einem zu großen Gehalt des Fettansatzes an hydrierten Ölen die erhaltenen Seifen in der Schaumkraft nicht befriedigten, haben sich die Hartfette späterhin in der Seifenfabrikation infolge geschickterer Anwendung bei Herstellung von Hausseifen, Schmierseifen usw., nicht aber für parfümierte Seifen, eine gesicherte Stellung errungen¹.

Die in der Kerzenindustrie gemachten Erfahrungen mit gehärteten Fetten, von denen besonders die höherschmelzenden² in Betracht kommen, sind günstig.

Für die Benutzung der hydrierten Öle in der Speisefettindustrie ist es von Wichtigkeit, ob von dem Reduktionsprozeß her Nickel in den Fetten verbleibt. Nickel findet sich in den gehärteten Fetten aber nur in Spuren vor.

Die Nickelmengen steigen mit dem Gehalt an freier Fettsäure im Öl. Da aber bei der unbedingt notwendigen Nachraffination der gehärteten Fette für Speisezwecke der Nickelgehalt immer vermindert wird, bestehen keine Bedenken gegen die Verwendung der Hartfette für die menschliche Ernährung³. Die im Handel befindlichen gehärteten Fette⁴ für Speisezwecke enthalten nur ausnahmsweise mehr als 0,10 mg Nickel pro Kilogramm Fett, besonders gut raffinierte Fette nicht mehr als 0,005—0,010 mg, d. h. absolut unschädliche Mengen. Arsen, aus dem verwendeten Wasserstoff herrührend, wurde in gehärteten Fetten gleichfalls nur in praktisch belanglosen Mengen gefunden⁵.

Die Benutzung gehärteter Fette zu Speisezwecken ist unbedenklich, wenn die Ausgangsmaterialien zum menschlichen Genuß geeignete Öle darstellten (z. B. Sesamöl, Baumwollsaatöl, Erdnußöl). Aber auch die zuerst gegen die Verwendung gehärteten Trans geltend gemachten Bedenken sind durch physiologische Versuche des Reichsgesundheitsamtes in Berlin und anderer Autoren⁶, welche bei Fetten vom Schmelzpunkt < 37° Ausnützung von 95% ohne Störung im Wohlbefinden feststellten, zerstreut worden.

Wichtig für die Margarineindustrie ist das Wasserbindungsvermögen der Hartfette, besonders des gehärteten Waltrans. Die gebundene Wassermenge schwankt sehr stark je nach der Härtung, im Mittel binden die Hartfette aus Waltran 25, Heringstran 10, Talg 11, Sojaöl 7, Leinöl 6 und Cocosfett 3% Wasser. Im Hinblick auf die gesetzlichen Vorschriften über den maximalen Wassergehalt der Margarine (s. S. 812) ist das hohe Wasserbindungsvermögen des gehärteten Waltrans bei der Margarineherstellung zu berücksichtigen⁷.

Für die Beurteilung der Brauchbarkeit der Hartfette für die Margarineindustrie genügt die Bestimmung der üblichen Kennzahlen allein nicht. Die Hartfette sind auch bei gleichen Kennzahlen in manchen Eigenschaften, die für die Margarineindustrie in Frage kommen, z. B. der Konsistenz, sehr verschieden. Nach Normann⁸ sucht man mit Hilfe besonderer Methoden die Konsistenz der Hartfette festzulegen und bestimmt unter anderen mit Hilfe des Dilatometers auch die Ausdehnung der Hartfette beim Schmelzen.

¹ J. Davidsohn: Seifenindustriekalender 1924, 158f.

² Fahrion: Die Härtung der Fette, 2. Aufl., 1921. S. 179f.

³ E. Rost: Arbb. Reichsgesundh.-Amt 52, 184 (1920).

⁴ Kaufmann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 37, 49, 142 (1930).

⁵ G. Rieß: Arbb. Reichsgesundh.-Amt 51, 521 (1919).

⁶ K. B. Lehmann: Chem.-Ztg. 38, 798 (1914); H. Thoms u. Fr. Müller: Arch. Hygiene 84, 54 (1915); S. Ueno, U. Yamashita, Y. Ota: Journ. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] 30, 105 B (1927).

⁷ K. Brauer: Ztschr. öffentl. Chem. 22, 200 (1916); Chem.-Ztg. 46, 793, 834 (1922); 47, 113 (1923); 48, 26 (1924); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 152 (1926).

⁸ Normann: ebenda 38, 17 (1931).

VI. Prüfung und Nachweis gehärteter Fette.

1. Schmelzpunkt und Jodzahl.

Da die gehärteten Fette nach dem Schmelzpunkt gehandelt werden, ist dessen Feststellung bei der analytischen Beurteilung von Wichtigkeit.

Die Schmelzpunktsbestimmung erfolgt im beiderseitig offenen Röhrchen. Sie ist bei den Weichfetten schwierig exakt auszuführen (s. S. 745). Die Jodzahl wird nach S. 770f. bestimmt.

2. Farbenreaktionen.

Die Halphensche Reaktion auf Baumwollsaatöl tritt bei gehärteten Produkten nicht auf¹. Hydriertes Sesamöl gibt sowohl die Baudouinsche als auch die Soltsiensche Reaktion². Die Milliau-Reaktion tritt bei stärker gehärtetem Baumwollsaatöl sehr undeutlich auf³, so daß die Probe nur bei positivem Ausfall Bedeutung hat, bei negativem aber nicht.

Die von Grimme⁴ sowie von Tortelli und Jaffe (s. S. 739) angegebenen Farbenreaktionen haben für gehärtete Trane nur bedingten Wert. Durch die Bromreaktion (s. S. 740) sind gehärtete Trane nicht mehr nachweisbar. Der S. 733 unter β) angegebene Nachweis von Erdnußöl gilt für hydrierten Tran und Rüböl in gleicher Weise. Steigt der Schmelzpunkt der 3. Krystallisation über 70°, so liegt Erdnußöl oder gehärteter Tran bzw. gehärtetes Rüböl vor. Gehärteter Tran und gehärtetes Rüböl sind infolge ihres Gehalts an Behensäure in anderen Fetten an dem höheren mittleren Mol.-Gew. der Fettsäuren (erheblich über 284) zu erkennen⁵.

Zur Unterscheidung von gehärtetem Tran und gehärtetem Rüböl⁶ kann man wie folgt auf die Anwesenheit von Fettsäuren mit niedrigerem Mol.-Gew. als Palmitinsäure, die im gehärtetem Rüböl nicht enthalten sind, prüfen.

Etwa 100 g Fett werden durch mehrstündiges Kochen mit dem mehrfachen Gewicht Methylalkohol und 1–2% konz. H_2SO_4 in die Methylester verwandelt, der überschüssige Alkohol abddestilliert, die Schwefelsäure ausgewaschen und die Ester getrocknet. Man destilliert die Methylester im Vakuum von 3–4 mm, bis etwa ein Viertel übergegangen ist. Das Destillat wird in gleicher Weise nochmals destilliert; aus dem zuerst übergelenden Viertel werden die Säuren abgeschieden. War gehärteter Tran zugegen, so liegt die Säurezahl über 201, gewöhnlich bei 236–238. Nicht anwendbar ist das Verfahren, wenn Cocos- oder Palmkernfett vorliegen.

3. Cholesterin- und Phytosterinprobe.

Cholesterin und Phytosterin werden nach einer früheren Annahme⁷ bei dem Härtungsprozeß der Öle nicht angegriffen; die aus gehärteten Pflanzenölen abgeschiedenen Sterine zeigten die typischen Krystallformen und Schmelzpunkte des Phytosterins bzw. seines Acetates. Diese Feststellungen treffen jedoch nur insoweit zu⁸, als es sich um Fette handelt, die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur gehärtet wurden. Durch Hydrierung bei 200° verharzt Cholesterin zu etwa 75%, bei 250° hydriert, ergibt das Reaktionsprodukt überhaupt nicht mehr krystallinische Hydrierungsprodukte des Cholesterins; das Cholesterin bildet dabei harzige, mit Digitonin nicht mehr fällbare Produkte. Hydrierung bei 200° läßt Phytosterin noch ganz unangegriffen; bei 250° entsteht in der Hauptsache ein bei 102–103°

¹ Bömer: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **24**, Heft 1 u. 2 (1912).

² Kreis u. Roth: ebenda **25**, 81 (1913); J. Prescher: ebenda **30**, 357 (1915).

³ Normann u. Hugel: Chem.-Ztg. **37**, 815 (1913).

⁴ Grimme: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **20**, 129 (1913).

⁵ Normann u. Hugel: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **23**, 131 (1916).

⁶ A. Grün: ebenda **26**, 101 (1919). ⁷ Bömer: a. a. O.

⁸ Marcusson u. Meyerheim: Ztschr. angew. Chem. **27**, 201 (1914).

schmelzender, stark rechtsdrehender gesättigter Kohlenwasserstoff ($[\alpha]_D = +48^\circ$), indem nicht nur die Doppelbindung, sondern auch die Hydroxylgruppe des Phytosterins reduziert wird.

4. Nachweis der gehärteten Fette.

Der Nachweis der gehärteten Fette in Mischungen mit anderen Fetten beruht auf der Bestimmung des vorhandenen Nickels, der festen ungesättigten Säuren der Isoölsäurereihe oder in besonderen Fällen, in Mischungen mit tierischem Talg, auf der Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile des Gemisches.

a) Nachweis und Bestimmung des Nickels.

Die natürlichen Fette und Öle enthalten Nickel nur — und selbst dann nur in geringen Spuren —, wenn sie bei der Verarbeitung mit Nickelapparaturen in Berührung gekommen sind. Gelingt deshalb der Nachweis, daß in einem Fettgemisch Nickel in Mengen von 0,005 mg pro Kilogramm Fett vorhanden ist, so kann das Fett mindestens zum Teil aus gehärteten Fetten bestehen.

Der Nachweis des Nickels erfolgt am besten nach Kaufmann¹.

Bei kleinen Mengen Fett, etwa 1–10 g, wird das Fett vorsichtig abgeraucht oder mit einem Filtrierpapier² als Docht verbrannt; rasches Abbrennen kann einen Nickelverlust bis zu 95% bedingen. Der Rückstand wird in Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak versetzt und evtl. nach dem Filtrieren mit 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung gefällt. Rotfärbung deutet auf Spuren von Nickel hin, ein roter Niederschlag auf größere Mengen.

Diese Methode ist in ihrer Ausführung sehr zeitraubend. Rascher ausführbar ist die Abscheidung des Nickels durch Ausschütteln des geschmolzenen Hartfettes mit konz. Salzsäure³ und einer Messerspitze von Kaliumchlorat und dreimaliges Auswaschen der Fettschicht mit heißem Wasser; Nachweis des Nickels wie oben.

Zur quantitativen Bestimmung wird die ammoniakalische Lösung erst filtriert und dann mit Dimethylglyoxim gefällt. Das ausgeschiedene Nickel-Komplexsalz wird auf einem gewogenen Filter abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Umrechnungsfaktor 0,2031.

Geringe Mengen Nickel bestimmt man quantitativ besser colorimetrisch durch Vergleich der Farbe mit Lösungen von bekanntem Gehalt an Nickel-Dimethylglyoxim.

Den qualitativen Nachweis sehr geringer Nickelmengen führt man nach Bertrand⁴ aus, indem man die mit Dimethylglyoxim gefällte Lösung zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Chloroform auszieht, filtriert und die Lösung auf Porzellan verdunsten läßt. Selbst bei Gegenwart von nur $5 \cdot 10^{-7}$ mg Nickel bildet sich beim Verdampfen des Chloroforms ein deutlich sichtbarer roter Ring.

b) Nachweis der festen ungesättigten Säuren⁵.

Die natürlichen Fette enthalten feste ungesättigte Säuren nur in sehr geringen Mengen. Die aus diesen Fetten abgeschiedenen festen Fettsäuren zeigen deshalb nur niedrige Jodzahlen. Im Gegensatz hierzu enthalten die gehärteten Fette immer größere Mengen dieser festen Isosäuren, dementsprechend weisen die abgeschiedenen festen Säuren hohe Jodzahlen auf. Die Abscheidung der festen Säuren erfolgt am besten nach Twitchell, s. S. 701.

¹ Kaufmann: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 49, 142 (1930).

² M. Wagenaar: Pharmaz. Weekbl. **63**, 570 (1926).

³ Rieß: Arb. Reichsgesundh.-Amt **51**, 521 (1919).

⁴ Bertrand: Bull. Soc. chim. France [4] **33**, 1539 (1923); s. auch Feigl: Ber. **57**, 758 (1924).

⁵ A. Grün: Analyse der Fette, Bd. I, S. 372; Chem.-Ztg. **47**, 866 (1923).

Zum speziellen Nachweis von Hartfett in Kakaobutter hat Großfeld¹ das Verfahren von Twitchell so modifiziert, daß das isoölsäure Blei möglichst vollständig gefällt wird, das gewöhnliche Bleioleat dagegen in Lösung bleibt. Dies erreicht er durch Fällung der Bleiseifen mit einer essigsauren Bleiacetatlösung in verdünntem Alkohol (50 g kristallisiertes Bleiacetat + 5 ccm 96%ige Essigsäure, mit 80 vol.-%igem Alkohol zu 1 l gelöst) und durch Umkristallisieren der ausgefallenen Bleiseifen aus (der gleichen) Bleiacetatlösung statt — wie bei Twitchell — aus Alkohol, der mit wenig Essigsäure angesäuert ist.

Die Jodzahl der festen Fettsäuren beträgt bei natürlichen Fetten 1—5, bei gehärteten Fetten dagegen etwa 20, in manchen Fällen bis 50 und darüber. Wenn also die festen Fettsäuren eines Fettgemisches eine Jodzahl > 5 zeigen, so sind gehärtete Fette beigemischt. Da aber die in den Hartfetten enthaltenen Mengen an Isoölsäuren je nach der Art der Härtung stark schwanken, geben die gefundenen Zahlen keinen Anhaltspunkt für die vorhandenen Mengen gehärteter Fette.

c) Bestimmung der unverseifbaren Bestandteile.

Der Gehalt des guten Speisetalgs an unverseifbaren Bestandteilen ist sehr gering, etwa 0,30%. Die gehärteten Fette enthalten fast immer mehr als 1%. Nach Wittka² gibt sich daher — bei Abwesenheit anderer unverseifbarer Stoffe (z. B. Paraffin) — die Gegenwart gehärteter Fette in Talg bereits bei der Bestimmung des Unverseifbaren zu erkennen, welche einfacher auszuführen ist als der Nachweis der Isoölsäuren.

C. Produkte der Stearinindustrie.

(Unter Mitwirkung von H. Kantorowicz.)

I. Technologisches.

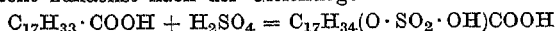
Die Rohstoffe für die Produkte der Stearinindustrie, für Olein, Stearin Stearinpech, Glycerin und Stearinkerzen, sind vornehmlich die tierischen und pflanzlichen Talge, das Knochenfett und das Palmfett. Auch Malabartalg, Illipetalg, Sheabutter, chinesischer Talg und gehärtete Fette³ werden benutzt. Die Fettsäuren dieser Rohstoffe sind vorwiegend Gemische von Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure; daneben enthalten sie auch Linolsäure sowie — bei gehärteten Fetten — feste Isoölsäuren.

De Milly und Motard haben zuerst 1831 die Fettspaltung, und zwar mit 14—15% Kalk, bei Talg durchgeführt. 1851 fand de Milly, daß man bei Verseifung unter Druck (8 at) mit 3% Kalk auskommt.

Die durch Umschmelzen über verdünnter H_2SO_4 oder auf andere Weise gereinigten Rohfette werden in den Stearinfabriken nach einem der nachstehenden Verfahren in Glycerin und Fettsäuren gespalten:

1. Durch Erhitzen mit Wasser in Gegenwart von 0,5—3% Magnesia, Zinkoxyd, Ätzkalk und anderen Zusätzen bei 6 bis z. B. 10 atü Druck. Auch Spalter vom Typus des Twitchell-Reaktivs⁴ sind für diese Druckspaltung vorgeschlagen worden (Saponifikatverfahren, Autoklavenspaltung).

2. Durch Behandeln mit 4—12% konz. Schwefelsäure bei etwa 100°. Hierbei findet nicht nur Verseifung des Fettes, sondern auch Neubildung fester Säuren aus der flüssigen Ölsäure statt. Durch Anlagerung von Schwefelsäure an Ölsäure entsteht zunächst nach der Gleichung:



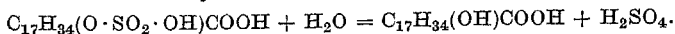
¹ Großfeld: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 37, 3, 23 (1930).

² Wittka: ebenda 34, 295 (1927).

³ Dubowitz: Chemische Betriebskontrolle in der Fettindustrie, 1925, S. 105.

⁴ Vereinigte Chemische Werke Charlottenburg A.-G., F. L. Schmidt u. E. Hoyer: D.R.P. 481088 (1925).

ein Schwefelsäureester der Oxystearinsäure, die Oleinschwefelsäure, die beim Kochen mit Wasser in Oxystearinsäure übergeht:



Bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf geht die Oxystearinsäure unter Wasserabspaltung in die feste 10, 11-Isoölsäure (Schmelzpunkt 44—45°) über¹.

Die Reaktion verläuft jedoch keineswegs nur eindeutig im Sinne dieser Formeln. Die Mehrausbeute an festen Säuren beträgt nach diesem Verfahren bei Palmöl durchschnittlich 18%, bei Talg 14—15% und bei Knochenfett etwa 15%. Diese reine Schwefelsäureverseifung (sog. Acidifikationsverfahren) hat die Nachteile erheblicher Fettverluste und unreiner Glycerinwässer und wurde daher vielfach durch das sog. gemischte Verfahren — eine Kombination des Saponifikationsverfahrens und des Schwefelsäureverfahrens — ersetzt, indem die nach Spaltung im Autoklaven erhaltenen Fettsäuren nach Abscheidung des höherwertigen Glycerinwassers noch mit Schwefelsäure nachbehandelt werden.

3. Durch Erhitzen mit Wasser unter Hochdruck² (15—18 at).

4. Durch Einwirkung von Twitchells Reagens³, einer im Kern durch Ölsäure substituierten Naphthalinsulfosäure, in Gegenwart von Wasser und Schwefelsäure. In gleicher Weise spalten allgemein 0,5—2% kernalkylierte oder -arylierte aromatische oder hydroaromatische emulgierende Sulfosäuren⁴, z. B. der aus der Abfallsäure der Vaselineölraffination erhaltene Kontaktpalter⁵ von Petroff, der aus hydriertem Ricinusöl⁶ und Naphthalin hergestellte Pfeiflingspalter, das vermutlich synthetische kernalkylierte hydroaromatische Sulfosäuren⁷ enthaltende Divulson⁸, zeitweise auch Idrapid genannt, im Gegensatz zu den inaktiven, nicht substituierten aromatischen Sulfosäuren⁹.

5. Vereinzelt durch fermentative Fettspaltung mittels Ricinussamen-Ferments¹⁰.

6. Vereinzelt nach dem Krebitz-Verfahren¹¹ durch Kalkverseifung, wonach aus den Kalkseifen das Glycerin in hohen Türmen durch Berieselung mit Wasser herausgewaschen wird. Durch Sodälösung werden die Kalkseifen in Natronseifen

¹ Eine feste Isoölsäure unbekannter Konstitution entsteht auch bei der Wasserdampfdestillation technischer Gemische von Ölsäure und Linolsäure, wie durch Fällung der Säuren nach Twitchell (S. 701) vor und nach der Destillation festgestellt wurde (H. Kantorowicz, unveröffentlicht).

² F. Goldschmidt: Ztschr. angew. Chem. **25**, 812 (1912); F. Goldschmidt in Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 1. Aufl., Bd. 5, S. 434. 1917; Ubbelohde-Goldschmidt: Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette, 2. Aufl., Bd. 3, S. 194. 1929.

³ Twitchell: D.R.P. 114491 (1898); Journ. Amer. chem. Soc. **22**, 22 (1900).

⁴ F. Goldschmidt: Seifensieder-Ztg. **39**, 845 (1912); Ubbelohde-Goldschmidt: Bd. 3, S. 192. 1929; Ubbelohde u. Roederer: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **38**, 425, 449, 475 (1918).

⁵ G. Petroff: D.R.P. 264785 (1912), 271433 (1912); König: Seifensieder-Ztg. **42**, 93 (1915); W. Hapbach u. Sudfeldt & Co.: D.R.P. 310455 (1911).

⁶ Connstein u. v. Schönthan, Ver. Chem. Werke Charlottenburg: D.R.P. 298773 (1911); vgl. Steffan: Seifensieder-Ztg. **40**, 550 (1913); **41**, 311 (1914); J. Davidsohn: ebenda **40**, 1167 (1913); Chem.-Ztg. **39**, 329 (1915).

⁷ W. Schrauth: Seifensieder-Ztg. **52**, 324 (1925); Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **45**, 149 (1925).

⁸ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E.P. 261707 (1926); D.R.P. 449113/14 (1925); Holl.P. 19676 (1926); s. auch K. Nishizawa u. K. Fuzimoto: Studien über Twitchellsche Fettpalter. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 217 (1930); **38**, 74 (1931); Kolloid-Ztschr. **54**, 340 (1931).

⁹ A. E. Sandelin: Ann. Acad. Scientiarum Fennicae A **19**, Nr. 4, durch Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **42**, 496 (1922); Trepka u. Szaniawski: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **29**, 255 (1922).

¹⁰ Connstein, Hoyer u. Wartenberg: Ber. **35**, 3988 (1902); **37**, 1436 (1904). Das Verfahren war den Ver. Chem. Werken Charlottenburg früher patentiert; s. auch Holde: 6. Aufl., S. 637.

¹¹ Krebitz: D.R.P. 155108 (1902); Seifensieder-Ztg. **40**, 1217 (1913).

und CaCO_3 übergeführt. Nach diesem Verfahren werden somit neben Glycerin nur Natronseifen, keine freien Fettsäuren (Stearin, Olein) unmittelbar gewonnen.

Die durch Spaltung erhaltenen Fettsäuren werden, zum Teil nach vorangehender Destillation, durch Pressen, zunächst bei niederer, später bei höherer Temperatur, in „Stearin“ und „Olein“ zerlegt. („Stearin“ und „Olein“ sind wissenschaftlich unkorrekte, aber in der Praxis eingebürgerte Bezeichnungen der technischen Stearin- und Ölsäure.) Je nach der Verarbeitung unterscheidet man „Saponifikat“- und „Destillat“-Stearin bzw. -Olein.

„Saponifikate“ sind die unmittelbar bei der Spaltung anfallenden Säuren, die bei genügend heller Farbe (nach dem 1. oder 4. Verfahren gewonnen) direkt weiter verarbeitet werden können. Da die Spaltung nie ganz quantitativ verläuft, enthalten die Saponifikate außer freien Säuren noch kleinere oder größere Mengen Neutralfett (durchschnittlich 5–10%), unter Umständen auch Lactone, dagegen nur die — in der Regel geringen — Mengen unverseifbarer Stoffe, welche im Rohfett vorhanden waren. Die durch Destillation gewonnenen „Destillate“ sind praktisch frei von Neutralfett; bei richtig geleiteter Destillation enthalten sie auch nur wenig (bis etwa 5%) unverseifbare Stoffe¹.

Saponifikatstearine aus natürlichen Fetten enthalten außer Stearin- und Palmitinsäure nur sehr geringe Mengen nicht abgepreßter Ölsäure, solche aus gehärteten Fetten auch Isoölsäure. Destillatstearine aus dem Schwefelsäureverfahren (2) enthalten, wie erwähnt, viel 10, 11-Isoölsäure und haben daher höhere Jodzahlen (15–30). Der Neutralfettgehalt ist auch bei Saponifikatstearin minimal, weil das Neutralfett sich in dem abgepreßten Olein löst. Die Stearine sind gelblich bis rein weiß. Schmelzpunkt und Struktur sind von dem Mischungsverhältnis der Säuren abhängig, einheitliche Säuren wie Palmitin- oder Stearinsäure wären wegen zu großer Krystallisationsneigung und bröcklicher Struktur zur Kerzenherstellung ungeeignet (vgl. S. 623).

Oleine sind hellgelb, klarflüssig und stearinarm oder gelb bis braun, teilweise, je nach dem Verwendungszweck, auch stärker stearinhaltig; sie enthalten neben n- und i-Ölsäure u. a. bestimmte charakteristische Anteile von Stearin- und Palmitinsäure und Linolsäure, aber keine Fettsäuren mit mehr als 2 Doppelbindungen. Charakteristisch für die Oleine der Stearinindustrie sind außer der Abwesenheit von Linolensäure, Clupanodonsäure und ähnlichen stark ungesättigten, verharzenden oder leicht trocknenden Fettsäuren die Abwesenheit größerer Mengen polymerisierter oder Oxyfettsäuren, auf deren Fehlen z. B. die innerhalb bestimmter, nicht zu hoher Grenzen liegende Viscosität der Spinnoleine beruht, und der hohe Gehalt an freien Fettsäuren neben wenig oder keinem Neutralfett². Hingegen enthalten die aus Pflanzenölen, Fischölen od. dgl. gewonnenen Ersatzprodukte trotz evtl. „richtiger“, d. h. den Oleinen der Stearinindustrie entsprechender Jodzahl vielfach erhebliche Mengen stark ungesättigter, polymerisierter oder Oxy Säuren oder Neutralfett. Vielfach sind sie auch direkt mit Mineralölen u. dgl. verschnitten. Über die Eigenschaften der als Wollschmälzöle benutzten Oleine usw. s. S. 897.

II. Prüfungen.

1. Untersuchung der Rohfette.

Rohfette sind zu untersuchen auf

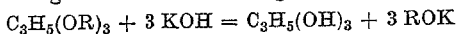
- a) Reinfett nach S. 726,
- b) Nichtfett nach S. 726 und Wasser nach S. 117,
- c) freie und gebundene Säure im seifenfreien Reinfett nach S. 111. Von dieser Bestimmung ist die Ausbeute an Fettsäuren und Glycerin sowie die Menge

¹ Als allgemeines Unterscheidungsmerkmal gegenüber Saponifikaten läßt sich der höhere Gehalt an unverseifbaren Stoffen in Destillaten heute — im Gegensatz zu früher — nicht mehr verwerten, da bei den modernen Destillationsanlagen auch Destillatfettsäuren mit nur 0,5% Unverseifbarem gewonnen werden können.

² Gerade die abgestuften Mischungen bestimmter Fettsäuren verbürgen die praktischen Eigenschaften der echten Oleine; z. B. kommen den verschiedenen festen Fettsäuren bestimmte chemische und technische Wirkungen zu.

der zum Spalten nötigen Reagentien usw. abhängig. Palmfett enthält gelegentlich z. B. fast 100% freie Fettsäuren.

d) Glycerin. Ungefähre Bestimmung. Gemäß der Gleichung



(R = Fettsäureradikal) entsprechen 3 · 56,11 g KOH 92,08 g Glycerin oder 1 g KOH 0,54702 g Glycerin.

Ist also die Esterzahl (s. S. 112) eines Fettes α , so beträgt der Glycerinegehalt in 100 g Fett $\alpha \cdot 0,054702$ g. Diese Berechnung ist natürlich nur anwendbar, wenn die Esterzahl lediglich durch Triglyceride bedingt wird, dagegen nicht bei Gegenwart von Wachsen und lactonhaltigen Fetten.

Genauere Methoden zur Glycerinbestimmung s. S. 839f.

e) Gehalt an wasserunlöslichen Fettsäuren (Hehner-Zahl, S. 758).

f) Erstarrungspunkt der Fettsäuren, sog. Talgtiter, nach S. 746. Über den Titerest der für die Stearinindustrie wichtigen Rohfette s. S. 787f., Tab. 172f.

g) Verfälschungen. Diese werden durch Ermittlung der in Tabelle 176 angegebenen Kennzahlen (s. S. 802) nachgewiesen. In Mischung mit Talg und Knochenfett kommen hauptsächlich in Betracht: Cocos- und Palmkernfett, Baumwollstearin, destilliertes Wollfettstearin, Harz, Paraffin. Cocos- und Palmkernfett erhöhen die Verseifungs- und Reichert-Meißl-Zahl und erniedrigen die Jodzahl:

	Verseifungs- zahl	Jod- zahl	Reichert-Meißl- Zahl
Talg	190—200	32—47	—
Knochenfett . . .	191—203	46—56	—
Cocosfett	246—268	7—10	6—8,5
Palmkernfett . . .	239—257	12—17	4—7

Cottonölstearin verrät sich durch die Halphensche und die Salpetersäurereaktion (S. 734), destilliertes Wollfettstearin durch die Liebermannsche und Hager-Salkowskische, Harz durch die Morawskische Reaktion, pflanzliche Fette generell durch die Phytosterinacetatprobe (S. 730). Palmfett wird kaum verfälscht; etwa zugesetztes Palmkernfett würde die Jodzahl erniedrigen, die Verseifungs- und die Reichert-Meißl-Zahl erhöhen. Paraffin wird im Unverseifbaren nachgewiesen. Über Nachweis von Hartfett, besonders im Talg, s. S. 829.

h) Jod- und Rhodanzahl der Fettsäuren nach S. 770f., insbesondere auch zur Berechnung des Gehalts an gesättigten, einfach und mehrfach ungesättigten Säuren (s. S. 775). Bei Gegenwart von Oxysäuren (abgesehen von Ricinolsäure) — ein bei der Verarbeitung von nicht genießbaren Fetten vorkommender Fall — sind aber die S. 775 angegebenen Formeln nicht ohne weiteres zutreffend¹.

i) Acetylzahl der Fettsäuren nach S. 780.

2. Untersuchung der Spaltungsfettsäuren.

a) Gesamtfett (Ätherlösliches) s. S. 726.

b) Spaltungsgrad (freie Fettsäuren und Neutralfett).

Bei bekannten Fetten ist der Spaltungsgrad unmittelbar aus der Säurezahl zu berechnen. Bei einem reinen Cottonöl z. B. (Säurezahl der Fettsäuren 204) entspricht eine Säurezahl des Spaltungsproduktes von 187,6 einem Spaltungsgrad von 92,0% freier Fettsäure, entsprechend der Gleichung:

$$204 : 100 = 187,6 : x.$$

Der Rest von 8,0% ist Neutralfett.

Bei unbekannten völlig verseifbaren Fetten oder Fettgemischen bestimmt man gemäß S. 110f. SZ. und EZ. mit einer Einwaage (etwa 2 g). Der Spaltungsgrad beträgt dann $\text{SZ.}/(\text{SZ.} + \text{EZ.})$. Etwa anwesende fremde unverseifbare Stoffe müssen nach Spitz und Hönig (S. 114) ermittelt und bei der Berechnung des Spaltungsgrades berücksichtigt werden.

Fettsäuren, die durch Spaltung der Fette mit konz. Schwefelsäure oder durch Nachbehandlung mit dieser erhalten werden, enthalten Lactone (Stearo-, Beheno-

¹ H. Kantorowicz: Privatmitt.

lacton), die ebenfalls eine Esterzahl zeigen. Bei Destillatfettsäuren, die kein Neutralfett enthalten können, kann eine Esterzahl direkt auf Lacton umgerechnet werden.

Bei nichtdestillierten Fettsäuren verfährt man zur Bestimmung des Lactongehalts wie folgt¹: Man bestimmt Verseifungszahl A und Säurezahl B . $A - B = C$ entspricht Neutralfett + Lacton. Hierauf verseift man 20–30 g Fettsäure, scheidet aus der Seife die Fettsäuren wieder ab und bestimmt deren Verseifungszahl (A_1) und Säurezahl (B_1). $A_1 - B_1 = C_1$ ist dann die Esterzahl der glyceridfreien Säuren, auch als „konstante Esterzahl“ bezeichnet, und entspricht dem Gehalt an Lactonen.

Neben den echten Lactonen finden sich aber in nichtdestillierten Fettsäuren gewöhnlich noch andere innere Ester von Oxyfettsäuren [sog. Polyoxyfettsäuren oder Estolide (s. S. 631)], die beim Verseifen aufgespalten, aber beim Zerlegen der Seife mit Mineralsäure nicht oder erst nach sehr langem Erhitzen regeneriert werden. In solchen Fällen kann man das Glycerid-Neutralfett nur durch Bestimmung des Glycerins mit Sicherheit quantitativ ermitteln².

Enthält das Spaltungsprodukt keine Mono- und Diglyceride, so ergibt sich aus dem Glyceringehalt a des gespaltenen und dem Glyceringehalt b des ungespaltenen Fettes der Neutralfettgehalt aus der Formel $x = 100 a/b$ %.

c) Unverseifbares nach S. 728.

d) Fremdstoffe (Wasser, Asche, mechanische Verunreinigungen) nach S. 116f.

3. Besondere Prüfungen von Stearin.

Stearine sollen frei von Neutralfett und unverseifbaren Stoffen wie Paraffin und Ceresin sein und keine durch Abscheidung der höheren Alkohole erkennbaren natürlichen oder synthetischen Wachse enthalten. Zur Kennzeichnung der Stearine dienen Aussehen, Geruch, Säurezahl, Esterzahl (Neutralfettgehalt), Mol.-Gew., Jodzahl, Löslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln, Schmelzpunkt (Cap.) und Erstarrungspunkt. Außer den S. 746 angegebenen Verfahren sei nachstehend noch die in England handelsübliche Methode beschrieben.

Erstarrungspunkt nach der englischen handelsüblichen Methode. Ein 20 mm weites Reagensglas wird 3 cm hoch mit der geschmolzenen Stearinprobe gefüllt, die vorher auf eine den mutmaßlichen Titer um nicht mehr als 10° überschreitende Temperatur erwärmt ist. Zum Umrühren des geschmolzenen Stearins dient ein von 30–65° in 0,1° geteiltes Rohrthermometer. Sobald das Stearin zu erstarren beginnt, wird die Temperatur notiert, dann beobachtet man unter weiterem Rühren, wie hoch die Temperatur wieder ansteigt. Das Maximum, bei welchem die Quecksilbersäule 30 sec stehen bleibt, gilt als der Erstarrungspunkt des Stearins.

4. Besondere Prüfungen von Olein.

Gehalt an Kohlenwasserstoffen. Die qualitative Probe läßt häufig im Stich, da die unverseifbaren Stoffe der reinen Oleine zum Unterschied von Mineralöl stark ungesättigt sein und sich daher in verdünnter alkoholischer Seifenlösung merklich lösen können. Vorzuziehen ist daher stets die quantitative Ermittlung nach S. 114 bzw. 728.

Gehalt an Neutralfett. Der Gehalt an Neutralfett ist aus der Esterzahl A des Oleins nur annähernd zu berechnen, weil diese Zahl (s. o.) nur die Summe von Neutralfett (Glycerid) und etwa vorhandenen, erst durch Verseifen spaltbaren Lactonen (inneren Anhydriden der Fettsäuren) anzeigt. Die Kenntnis dieser Zahl genügt aber im allgemeinen für die technische Prüfung der Oleine, da es bei deren Verwendung in der Textilindustrie im wesentlichen auf den Gehalt an freien, durch Soda auszuwaschenden Fettsäuren ankommt. Ist der wahre Gehalt an Neutralfett (Glycerid) besonders zu bestimmen, so geschieht dies am besten durch Ermittlung des Glyceringehalts nach S. 839f. Die Differenz der hiernach (s. o.) ermittelten

¹ Stiepel: Seifenfabrikant 32, 233 (1912). ² A. Grün: Analyse, Bd. 1, S. 462.

Esterzahl für das Neutralfett *B* und der Gesamtesterzahl *A* ergibt einen Maßstab für den Gehalt an Lactonen.

Acetylzahl nach S. 782f. bei Vorliegen von Surrogaten.

Jod- und Rhodanzahl zur Ermittlung der Zusammensetzung nach S. 770f.

Nachstehende Analyse eines auf „richtige“ Jodzahl eingestellten Olein-Surrogats: Säurezahl 185, Verseifungszahl 193, Jodzahl 85,2, welches nach seiner Rhodanzahl 66,4 20,7% Linolsäure und 53% Ölsäure enthält, zeigt die Unzulänglichkeit der früheren technischen Beurteilung von Oleinen aus der Jodzahl¹ und Verseifungszahl allein.

Titer². Ein 150 mm langes, 16 mm weites Reagensrohr wird 30 mm hoch mit wasserfreiem Olein gefüllt. Unter dauerndem Rühren mit einem 300 mm langen, 6 mm dicken, von -8 bis $+40^{\circ}\text{C}$ in $0,1^{\circ}$ geteilten Thermometer wird bis zur Wolkenbildung der ersten Krystalle, d. h. bis zum Titer, zuerst in Leitungswasser, dann in Eiswasser bis 0° und schließlich nötigenfalls in Kältemischung abgekühlt.

Stockpunkt. Ein Reagensrohr wird mit wasserfreiem Olein wie bei der Titerbestimmung gefüllt. In die Mitte des Oleins wird ein von -21 bis $+15^{\circ}$ in $0,1^{\circ}$ geteiltes, 300 mm langes, 4 mm dickes Thermometer, das durch einen auf das Reagensrohr passenden Korken senkrecht gehalten wird, derart eingeführt, daß das untere Ende der Quecksilberkugel sich in der Mitte der Ölschicht befindet. Ohne zu rühren, kühlt man das Olein langsam, zuerst mit Leitungswasser, dann bis 0° mit Eiswasser, unter 0° mit Kältemischung und prüft von Grad zu Grad durch Herausnehmen und Neigen des Reagensrohres, ob das Öl noch fließt. Das Reagensrohr muß senkrecht im Kühlmittel stehen und von allen Seiten von ihm umgeben sein.

Mackey-Test s. S. 898.

Viscosität nach S. 15f., bei Vorliegen von Surrogaten.

5. Stearinpech³.

Stearinpech oder -goudron und Stearinteer sind die Rückstände aus der Destillation der Fettsäuren (s. S. 831). Sie enthalten neben Asphaltenen Neutralfett, freie Fettsäuren mit hohem Gehalt an Oxyssäuren und deren Derivaten (Anhydriden, Lactonen, inneren Estern), Ketone, Kohlenwasserstoffe, Fettalkohole, Kupfer- und Eisenseifen. Die Fettpeche werden als Bitumen für unbesandete Dachpappen, zur Gewinnung von Heißwalzenfetten, Kabelisolierstoffen und Kautschukersatzstoffen, Ofenlacken, Emailledrähten für elektrotechnische Zwecke, Rostschutzmitteln benutzt⁴.

Die Fettpeche unterscheiden sich von anderen Pechen durch ihren Gehalt an Neutralfett, der beim Erhitzen der Pechе zur Bildung von Acrolein Veranlassung gibt, das an seinem Geruch und der Reduktion ammoniakalischer Silberlösung erkenntlich ist (s. S. 421). Weitere Unterschiede gegenüber anderen Pechen s. ebenda.

Die Trennung der verseifbaren und unverseifbaren Einzelbestandteile läßt sich in diesen Pechen nach Spitz und Hönig (s. S. 114) nur unvollkommen

¹ Über die Grenzen der Genauigkeit der inneren Jodzahl und insbesondere über den Einfluß der ungesättigten festen Fettsäuren auf die Höhe der inneren Jodzahl s. Steger u. Scheffers: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 46, 402 (1927); Steger u. van Loon: ebenda 47, 471 (1928); Bertram: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 45, 735 (1928); Kaufmann: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27, 7 (1930); Großfeld: Apoth.-Ztg. 44, 1388, 1405 (1929); Dhingra, Hilditch u. Vickery: Journ. Soc. chem. Ind. 48 T, 281 (1929).

² Das hier angegebene Verfahren ist eine technische Schnellmethode (Genauigkeit etwa 1°) zur Bestimmung des konventionellen sog. Erstarrungspunktes, nicht etwa — wie es nach der Beschreibung scheinen könnte — des Trübungspunktes, da die Werte mit den maßgebenden, nach Dalican erhaltenen Werten des Erstarrungspunktes übereinstimmen.

³ J. Marcusson: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 41, 225 (1921).

⁴ Über die wertvollen Trocknungseigenschaften der Stearinpeche s. E. J. Fischer: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 28, 82 (1931).

durchführen, da die Alkaliseifen der in diesen Pechen enthaltenen Säuren zum Teil benzinlöslich sind. Daher muß man zur Abtrennung der unverseifbaren Stoffe nach der Verseifung des Peches (5 g) mit 25 ccm 1,0-n alkoholischer Lauge unter Zusatz des gleichen Volumens Benzol 50 ccm 96%igen Alkohol hinzufügen, mit Salzsäure neutralisieren, die Lösungsmittel unter Zusatz von Sand bis zur Trockne verdampfen und aus dem Rückstand das lösliche Unverseifbare mit Aceton im Soxhlet extrahieren. Im Rückstand verbleiben Asphaltene und Seifen, die durch mehrmaliges Auskochen mit 50%igem Alkohol zu trennen sind¹. Die Asphaltene werden durch Benzol von Sand und Alkalichloriden getrennt. In verschiedenen Stearinpechen wurden so 24—87% verseifbare und 13—76% unverseifbare Stoffe festgestellt. Das Verseifbare bestand hauptsächlich aus Anhydriden. Die abgeschiedenen Gesamtsäuren waren zum großen Teil petrolätherunlöslich.

D. Glycerin².

(Unter Mitwirkung von F. Wittka.)

I. Technologisches.

Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, ist eine farblose, viscose, stark hygroskopische Flüssigkeit mit süßem Geschmack, von $d_{20}^{20} = 1,26362$, $Kp_{760} = 290^\circ$, $E_{24} = 105$ und $n_D^{15} = 1,4742$. Es ist mit Wasser, Alkohol und Aceton in jedem Verhältnis mischbar, in Äther, Petroläther, Benzin, Benzol fast unlöslich, aber in Alkohol-Äther (1 : 1) löslich. Es wird technisch fast ausschließlich als Nebenprodukt der Seifen- und Stearinfabrikation aus den glycerinhaltigen Seifenunterlaugen und den übrigen Glycerinwässern gewonnen, kann aber auch durch Vergärung von Zuckerlösungen in alkalischen Medium bei Gegenwart von Natriumsulfit (Protol³- oder Fermentolverfahren), sowie in neutraler Lösung bei Gegenwart von Nickelverbindungen⁴ [z. B. $Ni(OH)_2$] erhalten werden.

Die zur Gewinnung des Glycerins verwendeten und nach ihrer Herkunft unterschiedenen glycerinhaltigen Unterlaugen und Glycerinwässer (s. S. 829f.) sind:

1. Seifenunterlaugen, enthaltend 5—10% Reinglycerin, das sind etwa 80% des durch Verseifung abgeschiedenen Glycerins. Sie sind durch anorganische Salze und organische Stoffe (Extraktivstoffe, Seifen usw.) stark verunreinigt.
2. Autoklaven-Glycerinwässer, die reinsten Glycerinwässer, mit etwa 10% Glycerin.
3. Twitchell-Wässer mit 12—16% Reinglycerin, meist ziemlich rein.
4. Fermentglycerinwässer, ebenfalls relativ rein, mit 12—19% Glycerin, jedoch ziemlich viel Eiweiß aus dem Ferment enthaltend.
5. Krebitz-Wässer, beim Auslaugen der Kalkseifen mit Wasser entstehend, daher stark kalkhaltig, mit 6—8% Glycerin.
6. Acidifikationswässer, durch Fettspaltung mit Schwefelsäure in Stearinfabriken, vor allem in Holland, gewonnen; sie haben hohen Gehalt an Fremdstoffen und können nach dem Eindampfen nur durch Destillation gereinigt werden.

¹ Marcusson: l. c.

² Literatur: A. Grün: Analyse; Deite-Kellner: Das Glycerin, 1923; Ubbe-lohde: Handbuch, Bd. 3, 2. Aufl. 1929; E. Schlenker: Das Glycerin. Stuttgart 1932; Wizöff: Einheitsmethoden 1930.

³ W. Connstein u. K. Lüdecke: Ber. 52, 1385 (1919); Ver. Chem. Werke Charlottenburg (jetzt Pfeilringwerke A.-G.); D.R.P. 298593—298596 (1915 und 1916) und 347604 vom 19. 6. 1917; C. Neuberg u. E. Faerber: Biochem. Ztschr. 78, 238 (1916); C. Neuberg u. E. Reinfurth: ebenda 89, 365 (1918); 92, 234 (1918); C. Neuberg: Ber. 52, 1677 (1919); I. Penjowsky: Masloboino Shirowoje Djelo 1928, Heft 1/2, 31.

⁴ Ver. Chem. Werke Charlottenburg: D.R.P. 486699 vom 14. 2. 1926.

7. Glycerinhaltige Schlemphen, von der Vergärung von Melassen¹ auf Alkohol, reich an organischen Verunreinigungen, oder durch Vergärung von Zucker gewonnen, oft Trimethylenglykol enthaltend.

Durch Vorbehandlung und Eindampfen werden die Glycerinwässer auf Roh-glycerine verarbeitet, die nach ihrem Gehalt an Reinglycerin und Asche, nach Farbe usw. (s. Tabelle 180) bewertet und je nach der Herkunft als Unterlaugen-, Saponifikat-, Destillat- oder Gärungsrohglycerin bezeichnet werden. Interessant erscheint das neuere Verfahren, das Glycerin aus verdünnten Glycerinwässern als schwer lösliches Zirkonglycerinat zu fällen, welches dann durch Kochen mit verdünnter H_2SO_4 in Glycerin und Zirkonsalz zerlegt wird². Durch chemische Reinigung und Entfärbung erhält man die raffinierten Glycerine, durch Destillation der Rohglycerine mit überhitztem Dampf im Vakuum die einfach bzw. doppelt destillierten Glycerine sowie als Rückstand das Glycerinpech.

Verwendung. In der Kosmetik zu Cremes, als Süßungsmittel für Wein, Bier und Liköre, als Konservierungsmittel für Fleisch und anatomische Präparate, als hygroskopischer Zusatz zur Weichhaltung von Leder, Papier, Tabak, in Verbindung mit Gelatine für Hektographen und Buchdruckerwalzen, zur Herstellung von Kitten, z. B. mit PbO , als Füllmittel für Gasuhren, hydraulische Pressen, als Flüssigkeitsbad, als frostsichere Autokühlerfüllung, zur Herstellung von Nitroglycerin und Dynamit, von Lösungsmitteln (Tributyrin, Triacetin, Chlorhydrine), sowie von Di- und Polyglycerinen für Textil- und Sprengstoffzwecke.

Glycerinpech, ein dunkles hygroskopisches Pech, welches außer Salzen u. a. noch Polyglycerine enthält, gibt ähnlich wie Glycerin mit Bleiglätte oder Bleimennige erhärtende Kitte. Kitte aus Glycerinpech sind wegen ihres Salzgehalts, im Gegensatz zu denen aus Glycerin, nicht wasserbeständig, aber wie diese gegen Öle widerstandsfähig. Kitte aus Glykol und Bleiglätte s. S. 915.

Glycerinersatzstoffe. Eine Anzahl derselben ist von der Technik je nach den Eigenschaften, in denen sie dem Glycerin nahekommen, in verschiedene Verwendungsgebiete eingeführt worden. Hierher gehören konz. Zuckerlösungen, schleimige Algenextrakte, Lösungen von milchsaurem Natrium („Perglycerin“) oder milchsaurem Kalium („Perkaglycerin“³) von Rhodanalkalien⁴ und von Estersalzen der Phthalsäure⁵. Am wichtigsten ist das dem Glycerin auch chemisch verwandte Glykol $C_2H_4(OH)_2$ ($d_4^{20} = 1,107$; Kp. 198° , Erstarrungspunkt -30°), das heute in großem Maßstab technisch gewonnen wird und durch seinen niedrigeren Preis den Glycerinmarkt stark beeinflusste. Man verwendet es u. a. auch als Zusatz zu Dynamit-Glycerin und als frostsicheres Autokühlerfüllmittel.

II. Anforderungen.

Die bei verschiedenen Arten der Roh- und Reinglycerine im Handel geforderten Eigenschaften s. Tabelle 180 u. 181.

¹ R. Eoff: Chem. Trade Journ. **64**, 385 (1919); Eastern Alcohol Corporation, Seifensieder-Ztg. **54**, 548 (1927); L. W. Bosart: ebenda **54**, 890 (1927); Th. Kroeber: Chem.-Ztg. **52**, 222 (1928).

² I. G. Farbenindustrie: D.R.P. 501110 vom 16. 3. 1928. Vielleicht ließe sich hierauf auch ein analytisches Verfahren zur Glycerinbestimmung aufbauen.

³ C. Neuberg u. E. Reinfurth: Ber. **53**, 1783 (1920); Pharmaz. Zentrallhalle **57**, 525 (1916); Chem. Fabrik vorm. Goldenberg Geromont & Cie.: D.R.P. 303991 (1916); s. auch P. Pannwitz u. A. Beythien: ebenda **59**, 357 (1918).

⁴ Grün: Analyse, S. 535. ⁵ O. Rößler: D.R.P. 313059 (1917).

Tabelle 180. Handelsrohglycerine (Eigenschaften und Anforderungen).

Bezeichnung	Herkunft Verarbeitung	Aussehen	Geruch	Geschmack	Reaktion	d_{15}	Glycerin %	Asche %	Organ. Rückstand %	Bemerkungen
Unterlaugen-Rohglycerin	Seifensieder- Unterlagen — meist auf Destillate	gelb bis braun, nicht schwarz klar	nicht unange- nehm, frei von Tri- methyl- amin	stöß, salziger Beige- schmack, nicht laugen- oder lauchartig	schwach alkalisch	$\geq 1,3$	75—82 (möglichst > 80)	< 10	≤ 3	Asche vorwiegend NaCl, keine Soda, Sulfide und Arsenverbindungen, Fe Spuren; Thiosulfat < 0,3 %; mög- lichst wenig Fett und Harz, kein Zucker; Glycerin und Wasser (1:1) soll mit HCl 2 h klar bleiben.
Saponi- fikations- Roh- glycerin	Autoklaven-, Twitchell-, Krebitz-, Ferment- spaltung — Raffinate und Destillate	hellgelb bis braun — klar	nicht unan- genehm	stöß	möglichst neutral	1,24	85—90	$\leq 0,5$	≤ 1	Asche möglichst wenig Mg, Zn oder Ca, Spuren Eisen. Keine Fettsäuren, Harze und Zucker. Mit Wasser (1:3) und HCl keine Trübung. Mit Blei- essig nur geringer Niederschlag. Für 1,24 Ware Kp. 138° am Rück- fluß (Gerlach).
Destilla- tions- (Acidifi- kations-) Roh- glycerin	Schwefel- säure- spaltung (saure Verseifung) — nur auf Destillate	gelb bis braun, meist dunkel — durch- sichtig	wider- wärtig	unangenehm bitter, scharf, zusammen- ziehend	möglichst neutral	1,24	80—85	$\leq 3,5$, bessere Muster 0,4—1,5	bis 2	Mit HCl weißliche Trübung. Mit Bleisig voluminöser Niederschlag. Durch Knochenkohle schwer ent- färbbar. Für 1,24-Ware meist Kp. < 125°.
Gärungs- Roh- glycerin	Protol- verfahren — Destillate	rotbraun, oft dunkel — trübe	unan- genehm	stöß, unan- genehm	schwach alkalisch	un- gleich	bis 80	bis 20	un- gleich	Sehr unrein; Asche viel Natrium- sulfat, Chloride, Lactat, Acetat und andere Nebenprodukte der Gärung. Kein Natriumsulfid und -sulfid. Für Glycerinbestimmung Probedestilla- tion.

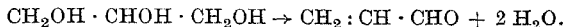
Tabelle 181. Raffinierte (industrielle) und destillierte Glycerine (Eigenschaften und Anforderungen).

Bezeichnung		Aussehen	Geruch ¹	Reaktion	d_{15}^{20}	Glycerin %	Asche %	Gesamt-rückstand %	Bemerkungen
Raffinate (ohne weitere Destillation chemisch oder mechanisch bzw. adsorptiv gereinigt)	Ia weiß (depuratum album)	farblos, blank	nicht ganz geruchlos, nicht unangenehm	möglichst neutral	meist 1,19 bis 1,23	etwa 89 und darüber	< 0,4	< 1	kalk- und säurefrei
	IIa	gelblich, blank	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
	IIIa	dunkelgelb bis braun	dgl.	dgl.	meist 1,12 bis 1,19	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Destillate	Einmal destilliertes Glycerin (Glycerinum purum album)	farblos bis gelblich, blank	höchstens schwach, nicht unangenehm	neutral gegen Lackmus	1,23 bis 1,26	bis 99	< 0,2	< 0,3	Chloride und Arsen nur Spuren. Glycerin, mit Ammoniak gerade alkalisch gemacht, und Silbernitratlösung keine Trübung.
	Dynamit-glycerin ² (einfach destilliert)	hell, möglichst farblos	bei 100° nicht unangenehm	dgl.	d_{15}^{20} nicht < 1,262	$\geq 98,5$ Österreich 97 (Acetaminmeth.)	< 0,05	< 0,25	Anforderungen gemäß „Nobeltest“; oft besondere Vereinbarungen zwischen Interessenten mit milderen Bedingungen. Chloride < 0,01 % (als NaCl ber.); Ammoniak-Silbernitratprobe negativ ³ .
	Doppelt destilliertes Glycerin (chemisch rein) (Glycerinum puriss. adbiss.) (D.A.B. 6)	farblos, klar, sirupartig	beim Verreiben zwischen den Händen kein Geruch	dgl.	1,225 bis 1,262 (D.A.B. 6; d_{20}^{15} 1,221 bis 1,231)	84—99,5 (D.A.B. 6; 84—87)	$\leq 0,005$	< 0,03	Frei von Arsen, Schwermetallen, Schwefelsäure, Chloriden, Oxalaten, Kalk-, Magnesia- und Eisensalzen. Kein Zucker und keine reduzierenden Stoffe (Acrolein), Ammoniumsalze, Fettsäureester, Schönungsmittel und Leimsustanzen. Siehe die einzelnen Pharmakopöen.

¹ Alle reinen Handelsglycerine müssen rein süßen Geschmack besitzen. ² S. auch S. 851.³ Je 10 cm Glycerinlösung, Ammoniakwasser und Silbernitratlösung (alle 10 %ig) werden zusammen auf 60° erhitzt, 10 min der Dunkelheit ausgesetzt und dürfen dann keine Reduktion von Silber zeigen.

III. Qualitative Prüfungen.

Glycerin (und damit z. B. auch verseifbares Fett in Wachsen) wird qualitativ durch die Acroleinprobe nachgewiesen. Beim Erhitzen der Probe für sich oder besser mit Kaliumbisulfat entsteht unter Wasserabspaltung aus dem Glycerin Acrolein, das durch einen äußerst stechenden Geruch charakterisiert ist:



Bei Vorhandensein von wenig Fett verseift man die Probe in der üblichen Weise, scheidet durch Mineralsäurezusatz die Fettsäuren ab, filtriert und dampft das Filtrat nach Neutralisation mit Soda ein. Den Rückstand prüft man durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat und Einleiten der entwickelten Acroleindämpfe in ammoniakalische Silbernitratlösung, wobei letztere zu metallischem Silber reduziert wird¹. (Herstellung der Silberlösung vgl. S. 657.)

Nach Denigès² oxydiert man mit Bromwasser und prüft auf Dioxyaceton bzw. Glycerinaldehyd durch Farbenreaktionen mit Salicylsäure (rotviolett) oder Codein (grünlich-blau). Auch durch Oxydation mit Natriumhypochloritlösung und Kochen der entstehenden Glyceroselösung mit Salzsäure und Orcin, wobei eine violette oder grünblaue Färbung auftritt³, kann man kleine Mengen Glycerin (bis 3 mg) nachweisen.

Glykol gibt die gleichen Farbenreaktionen wie Glycerin; auch Silberlösung wird durch die Dämpfe (Acetaldehyd) reduziert. Zur Unterscheidung stellt man einen alkoholischen Auszug der zu prüfenden Probe her, den man mehrmals filtriert, eindampft und wieder aufnimmt, zuletzt unter Zusatz von trockenem Äthyläther. Falls nicht andere alkoholätherlösliche Substanzen vorliegen, zeigt die Refraktion $n_D < 1,428$ die Anwesenheit von Glykol, $n_D > 1,464$ von reinem Glycerin, ein Zwischenwert das Bestehen von Mischungen an⁴.

IV. Quantitative Prüfungen.

Der Glyceringehalt eines Fettes ist von Bedeutung für die Bewertung desselben in der Stearin- und Seifenfabrikation. Für die analytische Unterscheidung der Fette kommt er nur in Frage, wenn es sich z. B. um den Nachweis von Fetten in Wachsen und ähnlichen Produkten handelt, die keine Glycerinester sind. Da die Glyceride (abgesehen von Cocosfett u. ä.) bei der Hydrolyse im Durchschnitt etwa 10 % Glycerin liefern (der Glycerinrest in den Fetten = etwa 5 %), kann aus dem Glyceringehalt die Menge des Neutralfettes angenähert berechnet werden. (Cocosfett ergibt etwa 12 % Glycerin.)

Die Probenahme von Rohglycerin erfolgt nach Vorschrift der I.S.M. mit dem S. 123, Abb. 76, abgebildeten Musterzieher.

1. Bestimmung des Glyceringehalts.

Von den zahlreichen Bestimmungsmethoden sind nur zwei offiziell anerkannt: Das für Roh- und Reinglycerine durch die I.S.M.⁵ und die Wizöff⁶ als maßgebend festgesetzte Acetinverfahren und das von der Wizöff zur Untersuchung von Saponifikat-Rohglycerinen sowie von verdünnten

¹ B. Jaffe: Chem.-Ztg. 14, 1493 (1890).

² Denigès: Compt. rend. Acad. Sciences 148, 570 (1909).

³ Mandel u. Neuberg: Biochem. Ztschr. 71, 214 (1915).

⁴ H. Wolff: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 24, 119 (1917).

⁵ Internationale Standard-Methoden. London 1911.

⁶ Wizöff: Einheitsmethoden Berlin 1930.

Glycerinwässern (Unterlaugen) ebenfalls zugelassene Bichromatverfahren, das in den Fabriken fast ausschließlich zur Betriebskontrolle benutzt wird.

Von den übrigen chemischen Verfahren hat nur das Isopropyljodidverfahren von Zeisel-Fanto¹ (s. S. 844) bzw. dessen Modifikation von Willstätter und Madinaveitia² größere praktische Verbreitung gefunden; die auf dem gleichen Prinzip beruhende Halbmikromethode von R. Neumann³, die Oxydation des Glycerins zu Oxalsäure mit KMnO_4 nach Benedikt und Zsigmondy⁴ (nur für reine Glycerine brauchbar) und die Oxydation mit Jodat nach Strebing und Streit⁵ haben sich auf die Dauer nicht in die Praxis eingeführt; wichtig ist dagegen, besonders für unreine Glycerine, das physikalische Verfahren der Destillation (S. 845), während das Extraktionsverfahren (mit Aceton) von Shukoff und Schestakoff⁶ anscheinend keine praktische Bedeutung erlangt hat.

Der Glyceringehalt reiner wässriger Lösungen kann auch durch Bestimmung der physikalischen Eigenschaften (spez. Gew., Refraktion und Siedepunkt) mit ziemlicher Genauigkeit ermittelt werden.

Von den Tabellen zur Ermittlung des Gehalts mit Hilfe des spez. Gew. gelten diejenigen von Bosart und Snoddy⁷ als die zuverlässigsten. Die Viscosität der wässrigen Glycerinlösungen ist sehr stark von etwaigen Verunreinigungen abhängig, ihre Auswertung zur Bestimmung des Glyceringehalts deshalb nur beschränkt möglich⁸. Dagegen lassen die großen Unterschiede der Siedepunkte⁹ hochprozentiger Glycerine die Siedepunktsbestimmung als sehr geeignet für die Untersuchung dieser Glycerine erscheinen (vgl. Tab. 185, S. 853).

Ein Vergleich¹⁰ der verschiedenen in der Handelsanalyse gebrauchten Methoden zeigte, daß bei Reinglycerinen die Acetinmethode um 1,1 %, die Bichromatmethode um 0,3 % zu niedrige Werte ergibt, wenn die Gehaltsbestimmung auf Grund des spez. Gew. nach den Tabellen von Bosart als richtig angesehen wird.

Die Formeln¹¹ zur indirekten Errechnung des Gehalts an Reinglycerin bei salzhaltigen Rohglycerinen sind ungenau.

¹ Zeisel-Fanto: Ztschr. landwirtschl. Versuchswesen Österr. 5, 729 (1902); Ztschr. angew. Chem. 16, 414 (1903).

² Willstätter u. Madinaveitia: Ber. 45, 2825 (1912).

³ R. Neumann: Ztschr. angew. Chem. 30, 234 (1917).

⁴ Benedikt u. Zsigmondy: Chem.-Ztg. 9, 975 (1885); Wanklyn u. Fox: ebenda 9, 66 (1885).

⁵ Strebing u. Streit: Ztschr. analyt. Chem. 64, 136 (1924).

⁶ Shukoff u. Schestakoff: Ztschr. angew. Chem. 18, 294 (1905); s. auch W. Landsberger: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 12, 150 (1905).

⁷ Bosart u. Snoddy: Ind. engin. Chem. 19, 506 (1927).

⁸ Kellner: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 40, 677 (1920); L. V. Cooks: Journ. Soc. chem. Ind. 48 T, 279 (1929), zeigt, daß 0,1 % Natriumoleat die Viscosität von 80%igem Glycerin auf den Wert eines 83,6%igen Glycerins erhöht.

⁹ Grün u. Wirth: Ztschr. angew. Chem. 32, 59 (1919).

¹⁰ R. Andrews: Journ. Oil Fat Ind. 1931, 297.

¹¹ Das ist sowohl die Hamburger Methode: Reinglycerin = $100 - (\% \text{ Wasser} + \text{Rückstand bei } 160^\circ)$, als auch die Formel nach Stiepel: Seifensieder-Ztg. 31, 818 (1904): Reinglycerin = $\% \text{ Gehalt an Glycerin nach spez. Gew.} - \% \text{ Asche} \cdot 3,3$, entsprechend der Annahme: 1 % Asche = 3,3 % Glycerin; s. auch W. Prager: Chem.-Ztg. 51, 589 (1927).

a) Acetatinverfahren¹. α) Ausführungsform der I.S.M. (= Wizöff).

Das Verfahren beruht auf der Acetylierung des Glycerins und Bestimmung der Alkalimenge, die zur Verseifung des entstandenen Triacetins nötig ist. Es ist nur bei mindestens 50%igen Glycerinen anwendbar. Die Reagentien müssen folgende Eigenschaften zeigen:

Reines Acetanhydrid, darf nach der Erhitzung, Zersetzung mit Wasser und Neutralisation beim Blindversuch mit 7,5 ccm Anhydrid nicht mehr als 0,1 bis 0,2 ccm 1,0-n NaOH zur Verseifung etwaiger Ester verbrauchen und nach Zugabe des Natriumacetats beim Kochen am Rückflußkühler in 1 h sich nur sehr schwach färben.

Reines, geglähtes und entwässertes Natriumacetat. Das käufliche Salz wird in einer Platin-, Quarz- oder Nickelschale unter Vermeidung von Verkohlung geschmolzen, schnell pulverisiert und in einer Stöpselflasche im Exsiccator aufbewahrt. Es muß unbedingt wasserfrei sein.

Carbonatfreie, ungefähr 0,5-n NaOH für Neutralisationszwecke. Man löst reines Natriumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser, läßt absitzen und filtriert durch Asbest oder Glaswolle. Die klare Lösung wird mit kohlenstoffsaurem Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht².

1,0-n NaOH, carbonatfrei, wie oben hergestellt und sorgfältig eingestellt. Laugen, welche nach dem Kochen eine Gehaltsabnahme zeigen, sind zu verwerfen. 1,0-n HCl oder $H_2SO_4^*$.

Phenolphthaleinlösung. 1/2%ige alkoholische neutralisierte Lösung.

Das zu verwendende destillierte Wasser muß vorher ausgekocht sein.

Analyse. 1,25—1,5 g Rohglycerin werden so rasch wie möglich in einen Acetylierungskolben (etwa 120 ccm Inhalt) eingewogen und mit 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 7,5 ccm Acetanhydrid etwa 1 h lang am eingeschliffenen Rückflußkühlrohr zum gelinden Sieden erhitzt. Wenn der Kolbeninhalt nicht gelöst bleibt, kann man durch Zusatz von 1—2 Tropfen Wasser die Lösung herbeiführen. Durch wiederholtes Umschütteln sorgt man dafür, daß die Salze nicht an den Wänden des Kolbens eintrocknen. In den etwas abgekühlten Kolben gibt man vorsichtig durch das Rückflußrohr 50 ccm destilliertes Wasser von etwa 80°, ehe der Inhalt des Kolbens ganz erstarrt. Der Inhalt des Kolbens wird so lange — jedoch nicht über 80° — erwärmt, bis Lösung eintritt; diese ist häufig durch einige dunkle, aus organischen Verunreinigungen des Rohglycerins stammende Flocken getrübt. Nach dem Erkalten wird das Innere und das Ende des Kühlrohres mit destilliertem Wasser in den Kolben abgespült. Alsdann filtriert man durch ein mit Säure extrahiertes Filter in einen Kolben aus Jenaer Glas von etwa 1 l, wäscht mit kaltem destilliertem Wasser gut nach, fügt 2 ccm Phenolphthaleinlösung hinzu und neutralisiert vorsichtig, zuletzt tropfenweise³ mit 0,5-n NaOH, bis eine schwach rötlich-gelbliche Färbung auftritt. Aus einer Bürette läßt man einen genau gemessenen Überschuß (50 ccm oder mehr) der eingestellten 1,0-n NaOH zufließen und hält den Inhalt unter Rückfluß 15 min in schwachem Sieden. Man kühlt so schnell wie möglich ab und titriert ohne weiteren Indicatorzusatz den Überschuß an NaOH mit 1,0-n Mineralsäure, bis die rötlich-gelbliche Färbung oder die gewählte

¹ Benedikt u. Cantor: Ztschr. angew. Chem. 1, 460 (1888); Lewkowitsch: Chem.-Ztg. 13, 659 (1889); M. Tortelli u. A. Ceccherelli: ebenda 37, 1505, 1573 (1913); 38, 3, 28, 36 (1914); s. auch G. Fachini u. S. Somazzi: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 44, 109 (1924); O. Sachs u. K. Riemer: ebenda 46, 739 (1926); A. Stiel u. W. Schäfer: Seifensieder-Ztg. 53, 672, 691 (1926).

² Nach Riemer: Chem.-Ztg. 53, 100 (1929), setzt man der Lauge $BaCl_2$ zur Fällung des Na_2CO_3 zu und filtriert nach Absetzen des $BaCO_3$ durch ein Faltenfilter.

* Über Standardisierung der Titerstellung der Säuren mit $NaHCO_3$ s. W. A. Peterson: Oil Fat Ind. 6, 15 (1929).

³ Bei zu schnellem Zusatz der Lauge wird das Triacetin zu erheblichen Teilen verseift; vgl. O. Frey: Wissensch. Mitt. Österr. Heilmittelstelle, Nov. 1929. S. 23.

Endfarbe wieder erhalten wird. Phenolphthaleinlösung darf bei der Schlußtitration nicht neu hinzugefügt werden, da sonst ein Umschlag nach rot eintritt.

Blinder Versuch¹. Da das Acetanhydrid und das Natriumacetat Verunreinigungen enthalten können, welche das Resultat beeinflussen würden, ist ein blinder Versuch erforderlich, bei dem dieselben Mengen Acetanhydrid und Natriumacetat angewendet werden wie bei der Analyse.

Berechnung. 1 ccm 1,0-n NaOH entspricht $\frac{1}{3}$ Millimol = 0,03069 g Glycerin. Beträgt also die Einwaage e g Substanz, die Differenz zwischen Haupt- und Blindversuch bei der Schlußtitration a ccm 1,0-n Säure, so wird der Glyceringehalt $3,069 a/e$ %.

Bestimmung des Glycerinwertes der acetylierbaren Verunreinigungen: Beträgt der nach S. 848f. bestimmte organische Rückstand über 2,5 % bei Unterlaugenrohglycerin, über 1 % bei Destillat- und ähnlichen Reinglycerinen, so muß er auf acetylierbare Verunreinigungen (Polyglycerine) geprüft werden.

Hierzu wird der durch Erhitzen auf 160° nach S. 848 erhaltene Rückstand in 1–2 ccm Wasser gelöst, in einen Acetylierkolben von 120 ccm gespült und wieder eingedampft. Dann setzt man wasserfreies Natriumacetat hinzu und verfährt genau wie bei der Glycerinbestimmung. Man berechnet das Resultat auf Glycerin. Wird hierbei ein scheinbarer Glyceringehalt von mehr als 0,5 % im Gesamtstückstand gefunden, so muß dieser Mehrwert vom Glyceringehalt der Probe abgezogen werden.

Bemerkungen. Erfahrungsgemäß sind in einem guten Rohglycerin die Summe von Wasser, Gesamtstückstand bei 160° und korrigiertem Glyceringehalt innerhalb einer Fehlergrenze von 0,5 % gleich 100. Bei solchen Rohglycerinen stimmt das Bichromatresultat mit dem unkorrigierten Acetinresultat bis auf 1 % überein.

Größere Differenzen deuten auf Verunreinigungen wie Polyglycerine oder Trimethylenglykol. Letzteres ist flüchtiger als Glycerin, läßt sich daher durch fraktionierte Destillation isolieren. Eine annähernde Bestimmung der vorhandenen Menge Trimethylenglykol erhält man aus der Differenz der Acetin- und Bichromatuntersuchungsergebnisse solcher Destillate. Trimethylenglykol zeigt nach der ersten Methode 80,69 %, nach der zweiten 138,3 %, auf Glycerin berechnet, an. Zur Bewertung des Rohglycerins für manche Zwecke ist die Bestimmung des annähernden Gehaltes an Arsen, Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten (s. u.) erforderlich.

Das I.S.M.-Verfahren ist, obgleich als Einheitsverfahren maßgebend, doch stark umstritten, da der niemals ganz vermeidbare Carbonatgehalt der Laugen und die leichte Verseifbarkeit des Triacetins die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse stark beeinträchtigen². Bei nicht sehr großer Übung findet man meist zu niedrige Werte.

β) Ausführung nach Verley und Bölsing³, modifiziert von Bleyberg und Lettner⁴, zur Prüfung von Handelsglycerinen. Die Acetylierung erfolgt durch eine genau bemessene Menge eines Gemisches von Acetanhydrid mit Pyridin; das unverbrauchte Acetanhydrid wird durch Wasserezusatz zersetzt und die hierbei bzw. vorher bei der Acetylierung gebildete freie Essigsäure mit Lauge titriert (vgl. auch S. 785). Die Vorteile dieser Modifikation

¹ Vgl. O. Berth: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **34**, 129 (1927), Kritik der Vorschriften der I.S.M.

² Diskussion der Fehlerquellen s. bei Tortelli u. Ceccherelli: Chem.-Ztg. **37**, 1673 (1913); O. Berth: ebenda **52**, 903 (1928); **53**, 100 (1929); P. Fuchs: ebenda **52**, 737 (1928); **53**, 100 (1929); Thompsonwerke, Dr. Riemer: ebenda **53**, 100 (1929); W. Prager: ebenda **52**, 903 (1928); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 10 (1929).

³ Verley u. Bölsing: Ber. **34**, 3354 (1901).

⁴ H. Lettner: Diplomarbeit, Techn. Hochsch. Berlin 1931.

bestehen in einer wesentlichen Verkürzung der Arbeitszeit und Vereinfachung der Arbeitsweise sowie in der Ausschaltung der Fehler, welche bei der I.S.M.-Methode durch den Carbonatgehalt der Laugen hervorgerufen werden. Die zu untersuchenden Glycerine müssen zur Erzielung einer Genauigkeit von 0,2 % des gefundenen Glyceringehalts mindestens etwa 80 %ig sein.

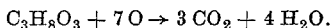
Zur Ausführung sind erforderlich: Essigsäure-anhydrid, frisch destilliert, frei von Essigsäure, wasserfreies Pyridin¹, über P_2O_5 destilliert, Kp. mindestens 114°, 0,5-n carbonatfreie NaOH*, Benzol und frisch ausgekochtes Wasser. Zur Analyse wird ein Gemisch von 1 Teil Anhydrid mit 3 Teilen Pyridin verwendet.

Bei 100%igem Glycerin werden etwa 0,65 g, bei 80%igem etwa 0,50 g in ein Kölbchen mit eingeschliffenem Kühlrohr eingewogen, mit 10 ccm (automatische Pipette!) der Mischung versetzt und gleichzeitig mit 1 Blindversuch auf siedendem Wasserbade 1 h erwärmt. Dann kühlt man das Gemisch an der Wasserleitung ab, gibt durch das Kühlrohr vorsichtig 10 ccm H_2O zu, kühlt die sich hierbei erwärmende Mischung abermals, spült dann Kühlrohr und Schliff mit weiteren 10 ccm Wasser, setzt hierauf 30 ccm Benzol hinzu (um die Hauptmenge des Triacetins aus der wässerigen Lösung auszuschütteln und hierdurch vor Verseifung bei der nachfolgenden Titration zu schützen), schüttelt gut durch und titriert die freie Essigsäure mit 0,5-n NaOH gegen Phenolphthalein (bei dunklen Glycerinen gegen Thymolphthalein), wobei man die Lauge am Rand des Kölbchens zufließen läßt. Für den Blindversuch werden annähernd 2 Büretten voll Lauge verbraucht. Aus der Differenz a ccm zwischen Haupt- und Blindversuch, meist etwa 25—35 ccm, errechnet sich der Glyceringehalt bei g Einwage zu $1,5345 \frac{a}{g} \%$.

In Gegenwart acetylierbarer oder saurer oder alkalischer Verunreinigungen sind sinngemäße Korrekturen anzubringen.¹

b) Bichromatverfahren².

Das Verfahren beruht auf der Oxydation von Glycerin in saurer Lösung durch Bichromat gemäß der Gleichung



Der Überschuß des Oxydationsmittels wird mit 0,1-n $Na_2S_2O_3$ oder etwa 0,6-n Ferro-ammoniumsulfatlösung zurücktitriert.

(Wizöff) 10—20 g Glycerinwasser oder so viel Rohglycerin, wie etwa 2 g Reinglycerin entspricht, werden in einem 250-ccm-Meßkolben mit verdünnter Essigsäure oder Kalilauge neutralisiert, etwas mit Wasser verdünnt, mit frisch bereitetem Silbercarbonat (3mal dekantierter Niederschlag aus 140 ccm 0,4%iger Silbernitratlösung + 5 ccm n-Na₂S₂O₃) versetzt und unter öfterem Umschwenken 10 min stehen gelassen. Dann wird vorsichtig eine mit Bleiglätte 1 h gekochte, heiß filtrierte 10%ige Bleiacetatlösung³ (gewöhnlich etwa 5 ccm) hinzugefügt, bis gerade kein Niederschlag mehr auftritt. Bei Rohglycerinen mit sehr wenig Chlorgehalt genügen $\frac{1}{5}$ der Silbercarbonatmenge und 0,5 ccm Bleiessig. Nachdem die Mischung bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt und der Niederschlag nach dem Durchschütteln abgestanden ist, wird ein Teil der überstehenden Flüssigkeit durch ein lufttrockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert. Vom Filtrat, das mit

¹ Die Handelsqualität „rein“ genügt (nach guter Entwässerung), ihr Gehalt an Pyridinhomologen (etwa 5 % Picolin) stört nicht.

* Wie unter α) herzustellen; jedoch sind Spuren Carbonat ohne Bedeutung, da die Lauge nicht — wie beim I.S.M.-Verfahren — mit der Substanz erhitzt wird.

² Hohner: Journ. Soc. chem. Ind. 8, 16 (1889); Braun: Chem.-Ztg. 29, 763 (1905); Steinfels: Seifensieder-Ztg. 41, 1257 (1914); 42, 721 (1915).

³ 10 g PbO werden mit 100 ccm 10%iger Bleiacetatlösung 1 h gekocht und die Lösung nach Erkalten filtriert; nach Kellner: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 330 (1927), soll man aber zur Vermeidung von Glycerinverlusten nicht mehr als 3 g PbO auf 100 ccm 10%ige Bleiacetatlösung verwenden.

Bleissig keine Fällung mehr geben darf, werden 25 ccm in einen 300-ccm-Erlenmeyerkolben abpipettiert, mit einigen Tropfen Schwefelsäure zur Fällung des Bleiüberschusses und mit genau 25 ccm Hehnerscher Lösung (75 g analysenreines Kaliumbichromat + 150 ccm konz. Schwefelsäure, mit Wasser auf 1 l verdünnt) versetzt. Man spült die Wandungen des Erlenmeyerkolbens mit 50 ccm Schwefelsäure ($d = 1,23 = 31,5$ Gew.-% H_2SO_4) nach, stülpt ein umgekehrtes Bechergläschen auf den Kolben und erwärmt 2 h im siedenden Wasserbade. Die abgekühlte Flüssigkeit wird quantitativ auf 500 ccm mit Wasser aufgefüllt und gut durchgeschüttelt.

Zur jodometrischen Messung des nicht zur Oxydation verbrauchten Bichromats läßt man 50 ccm der im Meßkolben befindlichen Flüssigkeit zu 2 g festem Kaliumjodid und 25 ccm 20%iger Salzsäure fließen, verdünnt mit Wasser auf etwa $\frac{1}{2}$ l und titriert mit Thiosulfat unter Verwendung löslicher Stärke das ausgeschiedene Jod zurück. 1 ccm 0,1-n $Na_2S_2O_3$ entspricht 0,000 657 57 g Glycerin. Ein blinder Versuch ist notwendig. Bei wesentlicher Abweichung der Temperatur der Lösungen von 15° ist die Titeränderung zu berücksichtigen.

Temperatur der Bichromatlösung	Titer der Thio- sulfatlösung von 15°	Temperatur der Bichromatlösung	Titer der Thio- sulfatlösung von 15°
° C	ccm	° C	ccm
11	50,10	18	49,93
12	50,07	19	49,90
13	50,05	20	49,87
14	50,02	21	49,85
15	50,00	22	49,82
16	49,98	23	49,80
17	49,95		

der Tüpfelmethode, für Betriebsanalysen oft verwendet, wird das Oxydationsgemisch direkt, ohne Verdünnung, mit einer Ferro-ammoniumsulfatlösung [240 g $Fe(NH_4SO_4)_2$ + 100 ccm konz. Schwefelsäure im Liter] zurücktitriert, bis ein Tropfen der Reaktionslösung mit frisch bereiteter roter Blutlaugensalz-Lösung beim Zusammenfließen Blaufärbung zeigt.

Ein Blindversuch zur Ermittlung der Stärke der Bichromatlösung ist in gleicher Weise anzusetzen. Der Titer der Ferro-ammoniumsulfatlösung ist vor jeder Versuchsreihe gegen 0,1-n $K_2Cr_2O_7$ zu stellen.

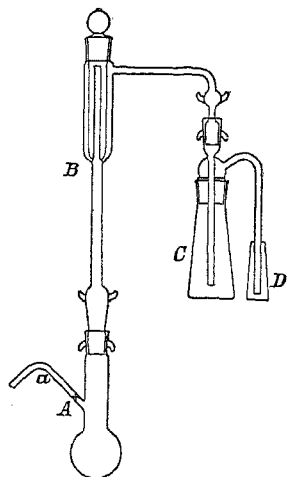
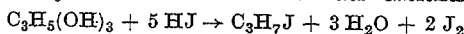


Abb. 200. Apparat zur Glycerinbestimmung nach Zeisel und Fanto.

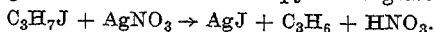
haltenen Glycerinlösung (nicht mehr als 5 ccm, da sonst die Jodwasserstoffsäure zu sehr verdünnt wird) wägt oder mißt man in das Kochkölbchen A des Apparates

c) Isopropyljodidverfahren¹.

Bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin bildet sich nach der Gleichung



Isopropyljodid, das mit Silbernitrat unter Bildung von Jodsilber und Propylen reagiert:



α) Versuchsausführung nach Zeisel-Fanto. Von Fetten werden 20 g mit alkoholischer Lauge verseift; nach Verdampfen des Alkohols scheidet man mit Essigsäure (nicht Salz- oder Schwefelsäure) die Fettsäuren ab. Einen Teil der so erhaltenen Glycerinlösung (nicht mehr als 5 ccm, da sonst die Jodwasserstoffsäure zu sehr verdünnt wird) wägt oder mißt man in das Kochkölbchen A des Apparates

¹ Zeisel u. Fanto: Ztschr. landwirtschl. Versuchswesen Österr. 5, 729 (1902); Ztschr. angew. Chem. 16, 414 (1903).

(Abb. 200) und fügt ein Stückchen Bimsstein sowie 15 ccm wässrige Jodwasserstoffsäure ($d\ 1,9 = \text{etwa } 68\% \text{ HJ}$) hinzu.

Von Unterlaugen werden 20 ccm mit Wasser verdünnt (1 : 3), mit der ihrem Chlorgehalt entsprechenden Menge Ag_2SO_4 versetzt, erwärmt und geschüttelt; mit heißer Bariumacetatlösung wird die Schwefelsäure gefällt; Filtrat und Waschwasser werden nach dem Einengen auf 100 ccm gebracht und davon 5 ccm (entsprechend 1 ccm Unterlauge) eingewogen.

Bei Untersuchung wasserfreier Substanzen (Einwaage so, daß nicht mehr als 0,4 g AgJ entstehen) genügt eine 57%ige Säure ($d = 1,7$). Nun verbindet man *A* mit *B*, leitet CO_2 durch *a* (3 Blasen in 1 sec) und destilliert den Kolbeninhalt bei mäßigem Sieden aus einem Glycerinbade. Das Destillat (Isopropyljodid) wird im Aufsatz *B* durch etwa 5 ccm einer Aufschlammung von 0,5 g rotem Phosphor (vorher durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, Äther, Alkohol und Wasser von Verunreinigungen befreit) in Wasser von Jod und Jodwasserstoffdämpfen befreit

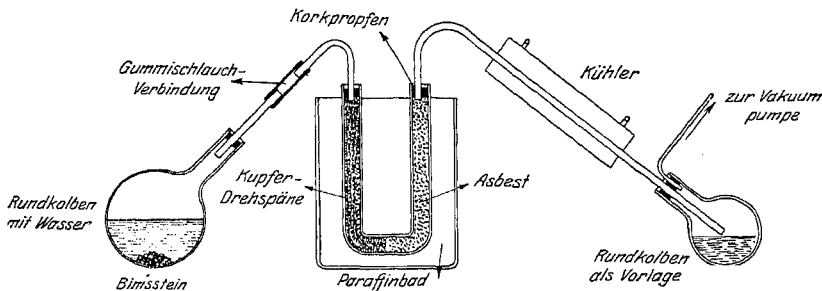


Abb. 201. Destillationsapparat zur Glycerinbestimmung nach Janssens.

und gelangt dann in einen mit 45 ccm alkoholischer Silbernitratlösung (40 g geschmolzenes AgNO_3 in 100 ccm Wasser gelöst, mit absolutem Alkohol auf 1 l gebracht und nach 24 h, nötigenfalls auch nochmals vor dem Gebrauch, filtriert) beschickten Erlenmeyerkolben *C*, in dem die Bildung von Jodsilber erfolgt. Zur Sicherheit ist noch ein kleines, mit 5 ccm Silberlösung beschicktes Kölbchen *D* vorgelegt.

Die Destillation dauert 2—4 h; der Endpunkt wird durch Auswechseln der Anfangsflüssigkeit kontrolliert. Zur Bestimmung des gebildeten AgJ bringt man den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 450 ccm, gibt 10 bis 15 Tropfen verdünnte HNO_3 hinzu und verfährt dann in bekannter Weise. Die gefundene AgJ -Menge, multipliziert mit 0,3922, ergibt die vorhandene Glycerinmenge.

Schwefelverbindungen, Alkohole, Ester und Äther, soweit sie mit wässriger Jodwasserstoffsäure flüchtige Jodide liefern, stören die Bestimmung und müssen vorher durch Destillation oder Behandeln mit Lösungsmitteln entfernt werden. Sulfate werden mit $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ gefällt. Bei Protolschlempen, die neben Glycerin auch Trimethylenglykol enthalten, ist die Methode nicht anwendbar, da 1% Trimethylenglykol als 2,42% Glycerin mitbestimmt wird¹.

β) Die Halbmikro-Methode von R. Neumann², welcher nur $\frac{1}{10}$ der Einwaage nach Zeisel-Fanto verwendet, ist bei gleicher Genauigkeit und Ausführung wie diese billiger und in kürzerer Zeit ausführbar³.

d) Destillationsmethoden.

Um den störenden Einfluß organischer Verunreinigungen, der bei allen beschriebenen Methoden unsichere Resultate bedingt, zu beseitigen, wurde auch empfohlen, den Glycerinegehalt durch Destillation zu ermitteln.

¹ C. A. Rojahn: Ber. 52, 1454 (1919).

² R. Neumann: Ztschr. angew. Chem. 30, 234 (1917).

³ Über eine andere Modifikation des Jodidverfahrens s. Willstätter u. Madinaveitia: Ber. 45, 2825 (1912). Nach Grün: Analyse, Bd. 1, S. 213, lieferte dieses Verfahren bei Triglyceriden sehr gute, bei Diglyceriden gute und schlechte, bei Monoglyceriden nur ungenügende Resultate.

Bei den älteren Verfahren der Destillation¹ wurde im Luftstrom und Vakuum destilliert, wodurch Zersetzungen die Ergebnisse beeinträchtigen. Auch die im folgenden beschriebene Destillationsprobe² ist nach Kellner nicht genügend genau, wohl deshalb, weil sie ohne genügende Kondensationsvorlagen arbeitet.

In einem Paraffinbad (Abb. 201) befindet sich ein U-Rohr, das Kupferdrehsäne und die in Asbest aufgesaugte, auf Glyceringehalt zu prüfende Substanz

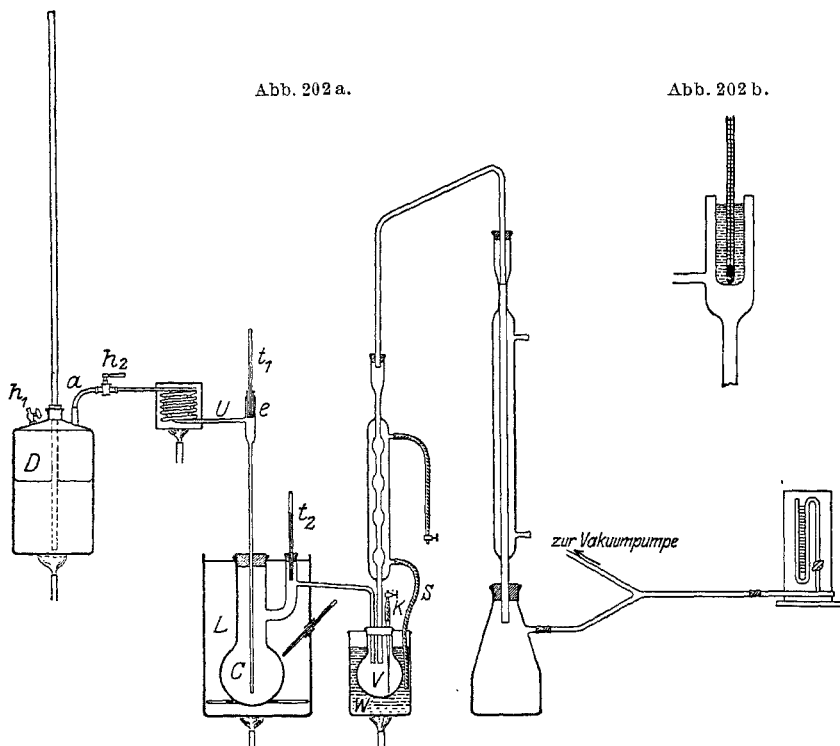


Abb. 202. Apparat zur Probedestillation von Rohglycerin [mit Wasserdampf im Vakuum.

enthält. Bei einer Badtemperatur von 200° wird ein Wasserdampfdestillat von der etwa 20fachen Menge des erwarteten Glycerins übergetrieben und darin der Glycerin-gehalt aus dem spez. Gew. oder nach einer chemischen Methode bestimmt.

Zur Untersuchung der meist trimethylenglykolhaltigen Gärungsglycerine wurde von der Chemisch-Technischen Reichsanstalt eine Probedestillation³ mit Kühlung ausgearbeitet. An Stelle der etwas komplizierten Originalapparatur empfiehlt Grün⁴ die einfachere Apparatur (Abb. 202 a) und folgende Arbeitsweise:

Eine etwa 10–12 g Reinglycerin enthaltende, in den 1 l fassenden Claisenkolben C eingewogene Substanzmenge wird unter Vakuum (20–40 mm) und

¹ B. Jaffe: Ber. **23**, 123 (1893); Heller: Seifenfabrikant **13**, 453 (1893).

² Nach Janssens: Seifensieder-Ztg. **33**, 286 (1906), in Amerika üblich.

³ Seifenfabrikant **40**, 373 (1920); s. auch Holde: 6. Aufl., S. 659.

⁴ Grün: Analyse, Bd. 1, S. 531.

allmählichem Anwärmen des Luftbades *L* auf 150—170° entwässert. Das Wasserbad *W* mit der Glycerinvorlage *V* wird dabei auf 50—60° gehalten und hieraus gleichzeitig der Kugelhühler gespeist. In knapp 1 h ist die Hauptmenge des Wassers aus *C* nach der Vorlage *V* übergetrieben (erkennbar an der Trockenheit der an den Glaswänden von *C* sitzenden Salzausscheidungen); dann wird das Glycerin mit überhitztem Wasserdampf (160°) übergetrieben und das Luftbad auf 160° erhitzt. Sobald sich am seitlichen Ansatz des Claisenkolbens schwach gelbliche Zersetzungsprodukte zeigen (normal nach 1 h) ist alles Glycerin abdestilliert; Reste, die im Kugelhühler sitzen, werden durch Kondenswasser herabgespült, indem man noch 5 min lang Dampf durchleitet und den Kugelhühler mit kaltem Wasser kühlt. Zur Konzentrierung des Glycerinwassers wird die Wasserdampfdestillation abgebrochen, das Wasserbad *W* der Vorlage *V* zum Sieden gebracht, die Capillare *K* geöffnet, siedendes Wasser durch den Kugelhühler geleitet und das im Vakuum abgetriebene Wasser in der folgenden Vorlage aufgefangen. Nach 10—20 min wird die Glycerinausbeute in der ersten, evtl. auch in der zweiten Vorlage (falls das Kondensat süß schmeckt) durch Wägung und Dichtebestimmung festgestellt und der Destillationsrückstand gewogen.

Abb. 202b zeigt die Einfügung des Thermometers t_1 in den Mantel *e*, der zur Messung der Temperatur des überhitzten Dampfes mit Öl gefüllt ist.

Die Methode bietet neben der quantitativen Gewinnung des Glycerins und der genügenden Anpassung an den technischen Destillationsvorgang den Vorzug der Ausschaltung der organischen Fremdstoffe, insbesondere des niedriger siedenden Trimethylenglykols¹. Sie eignet sich daher vorzugsweise für Fabriken, welche Rohglycerine verschiedenen Ursprungs zur Weiterverarbeitung (Destillation, Raffination) kaufen. Handelsüblich ist die Methode jedoch bisher nicht.

2. Bestimmung des Wassers.

I.S.M.-Wizöff. Die Bestimmung beruht darauf, daß Glycerin bei längerem Stehen im Vakuum über H_2SO_4 oder P_2O_5 völlig vom Wasser befreit wird.

2—3 g sehr reiner voluminöser Asbest, mit Säuren gereinigt, gewaschen und bei 100° getrocknet, werden in einem kleinen Wägegias (15 ccm) im Trockenschrank bei 100° vorgetrocknet und dann im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 bei einem Druck von 1—2 mm Hg bis zum konstanten Gewicht getrocknet. 1—1,5 g des Glycerins werden auf den gewogenen Asbest getropft, so daß sie von diesem vollständig absorbiert werden. Das Gläschen mit Inhalt wird gewogen und dann bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator unter 1—2 mm Druck gestellt. Bei 15° ist Gewichtskonstanz in etwa 48 h, bei tieferen Temperaturen später erreicht. Die Schwefelsäure im Exsiccator muß öfters erneuert werden.

Einfacher, rascher und angeblich auch genauer ist die Bestimmung des Wassers mit Hilfe der Destillationsmethode (s. S. 117) unter Verwendung von Tetrachloräthan² oder Toluol³.

3. Bestimmung der Verunreinigungen.

a) Freies Ätzkalkali (I.S.M. und Wizöff). 20 g des Glycerinmusters werden in einem 100-ccm-Meßkölbchen mit 50 ccm frisch ausgekochtem destilliertem Wasser verdünnt. Nach Zusatz eines Überschusses von neutraler Chlorbariumlösung und 1 ccm Phenolphthaleinlösung füllt man bis zur Marke auf und schüttelt kräftig

¹ Die Destillationsmethode wird z. B. auch von den Pfeilringwerken A.-G. und der Schiedsstelle, „Chem. Prüfungsamt f. d. Gewerbe, Abt. Glycerin“, Darmstadt, benutzt.

² O. Berth: Chem.-Ztg. 51, 975 (1927).

³ L. F. Hoyt u. P. C. Clark: Oil Fat Ind. 1931, Heft 2, 59.

durch. Man pipettiert 50 ccm der klar abgesetzten Flüssigkeit ab und titriert mit 0,5-n HCl; den Alkaligehalt berechnet man als Prozent Na_2O .

b) Asche¹ und Gesamtalkali (I.S.M. und Wizöff). 2–5 g des Glycerinmusters werden in einer Platinschale² langsam abgeraucht. (Temperatur möglichst unter 400°, um Bildung von Sulfiden und Verflüchtigung von Alkalien zu vermeiden.) Die verkohlte Masse wird mit heißem destilliertem Wasser extrahiert, filtriert und gewaschen. Rückstand und Filter verascht man in der Platinschale. Filtrat und Waschwasser werden in derselben Schale auf dem Wasserbade eingedampft und so vorsichtig gegläht, daß die Masse nicht ins Schmelzen kommt. Den gewogenen Rückstand löst man in Wasser und titriert das Gesamtalkali mit 0,1-n Säure in der Kälte mit Methylorange als Indicator. Berechnung des Gesamtalkalis als Prozent Na_2O .

c) Als Carbonat vorhandenes Alkali (I.S.M. und Wizöff). 10 g des Glycerinmusters werden mit 50 ccm destilliertem Wasser verdünnt, mit etwas mehr 0,5-n Säure (genau gemessen), als zur Neutralisation des Gesamtalkalis notwendig ist, am Rückflußkühler 15 min gekocht; das Kühlrohr wird mit kohlensäurefreiem, destilliertem Wasser ausgespült und der Säureüberschuß unter Zusatz von Phenolphthalein mit 1,0-n NaOH zurücktitriert. Man berechnet den Prozentgehalt an Na_2O und zieht die Prozent Na_2O nach a) ab. Die Differenz entspricht dem Gehalt an Carbonat, als Na_2O berechnet³.

d) An organische Säuren gebundenes Alkali (I.S.M. und Wizöff). Die Differenz Gesamtalkali — (Ätzalkali + Carbonatalkali) entspricht dem an organische Säuren gebundenen Alkali.

e) Säurebestimmung (I.S.M. und Wizöff). 10 g des Glycerinmusters werden mit 50 ccm kohlensäurefreiem destilliertem Wasser verdünnt und unter Zusatz von Phenolphthalein mit 0,5-n NaOH titriert. Die Säuremenge wird durch die Menge Na_2O in Gramm ausgedrückt, welche 100 g des Glycerinmusters neutralisieren.

f) Gesamtrückstand bei 160° (I.S.M. und Wizöff). Diese Bestimmung dient hauptsächlich zur Ermittlung der Menge etwa anwesender Di- oder Polyglycerine zwecks Korrektur des in diesem Falle bei Anwendung des Acetin- oder Bichromatverfahrens zu hoch gefundenen Glyceringehalts. Um einen Verlust an organischen Säuren zu vermeiden, macht man das Rohglycerin mit Soda schwach alkalisch, darf aber um die Neubildung von Polyglycerinen zu verhindern, eine Alkalität von 0,2% Na_2O nicht überschreiten.

10 g des Musters werden in einem 100-ccm-Kölbchen mit etwas Wasser verdünnt, mit der zur Erzielung der richtigen Alkalität notwendigen Menge 1,0-n HCl bzw. NaOH versetzt und auf 100 ccm aufgefüllt; der Inhalt wird durchgeschüttelt, und 10 ccm desselben werden in eine gewogene Petrischale mit flachem Boden von 6 cm Ø und 13 mm Tiefe gebracht. Bei Rohglycerinen mit abnorm hohem organischen Rückstand muß eine geringere Menge abgedampft werden, so daß das Gewicht des organischen Rückstandes (Gesamtrückstand — Asche) 30 bis 40 mg nicht wesentlich überschreitet.

Das Abdampfen des Glycerins erfolgt zunächst auf einem Wasserbad, dann in einem Trockenschrank von 30 · 30 · 30 cm, auf dessen Boden zur besseren Wärmeverteilung eine 18 mm starke Eisenplatte liegt; in halber Höhe befindet sich ein mit Asbeststreifen belegter Zwischenboden, auf den man die Petrischale mit der Glycerinlösung stellt. Wenn die Temperatur des Trockenschrankes bei geschlossener Tür auf 160° reguliert ist, so kann eine Temperatur von 130–140°

¹ Mitunter wird in der Technik auch die bequemere „Sulfatasche“ durch Abbrauchen einer Probe Glycerin mit Schwefelsäure nach Richmond: Journ. Soc. chem. Ind. 8, 7 (1889), bestimmt, deren Werte etwa 25% höher liegen als die bei normaler Veraschung erhaltenen. Vizern: Chem.-Ztg. 13, Rep. 339 (1889), hält die Umrechnungsformel „Asche = 0,8 × Sulfatasche“ für unzuverlässig.

² Statt der Platingerate können auch solche aus Nickel oder Porzellan benutzt werden.

³ Hierbei ist vorausgesetzt, daß bei der Titration aus etwa vorhandener Seife freigemachte Fettsäuren vollständig neutralisiert werden, was nur für die niederen (wasserlöslichen) Säuren zutrifft. Bei Anwesenheit von Seifen höherer Fettsäuren wird der Carbonatgehalt demnach zu hoch berechnet.

unschwer bei halboffener Tür erhalten werden. Sobald das Glycerin fast ganz verflüchtigt ist, so daß nur noch schwache Dünste abziehen, löst man nach dem Erkalten den Rückstand möglichst vollständig in 0,5—1 ccm Wasser. Die Schale wird dann wieder auf das Wasserbad oder auf den oberen Deckel des Trockenschrankes gestellt, bis das überflüssige Wasser nach 2—3 h verdunstet ist. Man beläßt sie dann 1 h lang im Trockenschrank von 160°, behandelt den Rückstand nach dem Abkühlen wie vorher mit Wasser und dunstet das Wasser wiederum ab. Der Rückstand wird nochmals 1 h lang bei 160° getrocknet, die Schale in einem Exsiccator abgekühlt und alsdann zur Wägung gebracht. Die Behandlung mit Wasser usw. wird so lange wiederholt, bis ein konstanter Verlust von 1—1,5 mg in 1 h eintritt.

Korrekturen. Bei sauren Glycerinen ist eine Korrektur für das zugesetzte Alkali anzubringen. Ein Zusatz von 1 ccm 1,0-n NaOH zu 10 g Glycerin entspricht einer Gewichtszunahme des Rückstandes ($\frac{1}{10}$ der Einwaage) von 0,0022 g; bei alkalischen Rohglycerinen muß man eine Korrektur für die zugegebene Säure anbringen, indem man die Gewichtszunahme, welche aus der Umwandlung des NaOH und Na_2CO_3 in NaCl hervorgeht, in Abzug bringt. Das korrigierte Gewicht, mit 100 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt des Gesamtückstandes bei 160°. Der Gesamtückstand ist für die Bestimmung der nichtflüchtigen acetylierbaren Verunreinigungen (S. 842) aufzuheben.

g) Die Differenz zwischen dem Gesamtückstande bei 160° und der Asche wird als organischer Rückstand (Polyglycerine, Fettsäuren, Eiweißstoffe u. dgl.) bezeichnet. Da die Alkalisalze der organischen Säuren beim Glühen in glühbeständige Carbonate umgewandelt werden, ist das so gebundene CO_2 nicht im organischen Rückstand enthalten.

h) Chloride, qualitativ und quantitativ durch Fällung der verdünnten salpetersauren Lösung mit AgNO_3 .

i) Sulfide (Wizöff), qualitativ, nach Verdünnen der Probe auf etwa 10% Glycerin, mit Bleinitrat-Papier, evtl. nach Entfärben mit aktiver Kohle bei 60—70°. 0,01% Sulfid erzeugt einen dunkelgelben Fleck. 0,001% Sulfid läßt sich noch im Dampf der angesäuerten kochenden Probe mit PbNO_3 -Papier nachweisen.

Quantitativ durch Verdünnen von 50 g mit HCl neutralisiertem Rohglycerin auf 500 ccm (frisch gekochtes Wasser) und Titration von 25 ccm der verdünnten entfärbten Probe mit 0,1-n Bleinitratlösung, bis 1 Tropfen der Reaktionsflüssigkeit auf Bleipapier keinen gelben Fleck mehr gibt.

k) Sulfite und Thiosulfate (Wizöff), qualitativ nach Fällung der verdünnten Probe mit BaCl_2 ; Thiosulfate (schon 0,001%) durch Trübung des klaren Filtrates nach Zusatz von HCl und KMnO_4 ; Sulfite durch Entfärbung von Jodstärke, wenn der ausgewaschene Barium-Niederschlag, mit wenig Wasser aufgeschlämmt, damit versetzt wird.

Quantitativ: Sulfite und Thiosulfate (einschließlich J-verbrauchender Verunreinigungen, z. B. Nitrite, Ferrosalze) zusammen durch Titration des Filtrates der quantitativen Sulfidbestimmung (siehe i) mit 0,1-n Jodlösung (Stärke als Indicator).

Roh-Thiosulfat allein durch Fällung einer zweiten, mit Bleinitrat titrierten Probe von 25 ccm der obigen Glycerinlösung mit SrCl_2 (Carbonate, Sulfite und Sulfate fallen aus), Filtration und Titration des Filtrates mit 0,1-n Jodlösung. Sulfid = Differenz beider Bestimmungen.

Der Wert für Thiosulfate wird bei Gegenwart J-verbrauchender Verunreinigungen zu hoch gefunden. Zur Korrektur fällt man wiederum 25 ccm der Glycerinlösung durch die genau erforderliche Menge alkalischer Bleilösung¹, filtriert, erhitzt das klare Filtrat mit etwas HCl auf 100°, wobei das Thiosulfat in SO_2 und S zersetzt wird, läßt erkalten, neutralisiert mit Na_2CO_3 , setzt etwas SrCl_2 hinzu, filtriert nach 15 min Stehen neuerlich und titriert das Filtrat mit 0,1-n Jodlösung. Diese Titration ergibt den Gehalt an J-verbrauchenden Verunreinigungen, deren $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Äquivalent von dem oben gefundenen Werte abzuziehen ist.

¹ Erhalten durch Zusatz von konz. KOH zur Lösung von 13,36 g PbCO_3 in verdünnter HNO_3 , bis das ausgeschiedene Pb(OH)_2 wieder in Lösung gegangen ist, und Auffüllen auf 1 l.

l) Sulfate, qualitativ und quantitativ durch Fällung der verdünnten, angesäuerten Probe mit BaCl_2 .

m) Metalle, Schwermetalle qualitativ durch H_2S , Eisen durch gelbes Blutlaugensalz; evtl. durch Prüfung der Asche auf Ca, Mg, Zn, Al, Pb, Cu usw., NH_3 am Geruch beim Erhitzen des unverdünnten Glycerins mit Lauge.

n) Arsen (als arsenige oder Arsensäure) weist man nach dem D.A.B. 6 durch Reduktion zu schwarzem As mit Natriumhypophosphit nach: 1 ccm Glycerin darf nach $\frac{1}{2}$ std. Erhitzen mit 3 ccm NaH_2PO_2 -Lösung¹ im siedenden Wasserbade keine dunkle Färbung annehmen.

o) Stärke, qualitativ durch Fällung mit Alkohol und Blaufärbung des mit Alkohol gewaschenen Niederschlages mit Jod-Jodkaliumlösung.

p) Zucker, durch Prüfung der mit Bleiacetat gereinigten Proben im Polarisationsapparat. Traubenzucker, Rohrzucker und Sirup drehen nach rechts, Invertzucker, manche alten Sirupe nach links. Rohrzucker gibt mit Fehlingscher Lösung keine Abscheidungen von Cu_2O .

Quantitativ: 25 ccm der Probe werden, nötigenfalls nach Klärung mit Bleiessig und Filtration, mit Wasser auf genau 50 ccm verdünnt, 1 min im bedeckten Gefäß gekocht und nach Abkühlung auf 20° im 2-dm-Rohr polarisiert. Beträgt die abgelesene Drehung α Kreisgrade und sind an optisch aktiven Stoffen nur entweder Traubenzucker oder Rohrzucker zugegen, so enthält das Glycerinmuster in 100 ccm 1,894 α g Traubenzucker bzw. 1,504 α g Rohrzucker.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Traubenzucker und Rohrzucker ist die Polarisation nach Inversion des Rohrzuckers zu wiederholen. Wegen der in diesem Falle ziemlich komplizierten Berechnung des Traubenzucker- und Rohrzuckergehalts sei auf Spezialwerke verwiesen².

q) Milchsäure, qualitativ nach Denigès³ mit konz. H_2SO_4 und alkoholischer Guajacollösung durch die entstehende tief rosenrote, beständige Färbung.

r) Fettsäuren, niedere am Geruch beim Verreiben der Probe auf der Hand, höhere als in Äther lösliche Trübung beim Verdünnen und (soweit sie als Seifen vorliegen) Ansäuern der Probe.

s) Rhodansalze durch die Rotfärbung mit FeCl_3 .

t) Pflanzenschleime durch Fällung mit Alkohol, Bleiessig, Anfärben der Fällung und Prüfung unter dem Mikroskop auf Zellfragmente.

u) Äthylenglykol liegt vor, wenn das spez. Gew. der Probe kleiner ist als das einer dem Wassergehalt der Probe entsprechenden Glycerinlösung. Größere Mengen Glykol können durch fraktionierte Destillation abgeschieden und bestimmt werden (s. auch S. 839).

v) Trimethylenglykol, häufig in Gärungsglycerinen, kann aber auch durch fermentative Prozesse aus Glycerin entstehen. Größere Mengen bestimmt man durch fraktionierte Destillation und Bestimmung des spez. Gew. des wasserfreien Vorlaufs der Destillation⁴ oder nach Fachini und Somazzi⁵ durch Bestimmung des scheinbaren Glyceringehalts nach der Bichromatmethode und gleichzeitige Bestimmung der hierbei gebildeten CO_2 -Menge. Dieses Verfahren beruht darauf, daß 1 Mol Glycerin 3 Mol CO_2 liefert und 7 Atome O verbraucht, während 1 Mol Trimethylenglykol zur Bildung von ebenfalls 3 Mol CO_2 8 Atome O benötigt. Wie bei jedem indirekten Differenzverfahren haben hier kleine, innerhalb der normalen Versuchsfehler liegende Abweichungen der CO_2 -Bestimmung und der Fehner-Steinfels-Bestimmung schon merklichen Einfluß auf die Resultate.

¹ 20 g $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ sind in 40 ccm H_2O zu lösen. Die Lösung läßt man in 180 ccm rauchende HCl einfließen und gießt sie nach dem Absetzen der sich ausscheidenden Krystalle klar ab. Die Lösung muß farblos sein.

² Siehe z. B. R. Frühling: Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte usw., S. 90/91, 6. Aufl. Braunschweig: F. Vieweg & Sohn, 1903.

³ Denigès: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 20, 722 (1910); s. auch Hartwig und Saar: Chem.-Ztg. 43, 322 (1921).

⁴ C. A. Rojahn: Ber. 52, 1454 (1919); spez. Gew. des Trimethylenglykols $d_{15}^{20} = 1,0573$; $Kp_{760} = 210$; C. A. Rojahn: Ztschr. analyt. Chem. 58, 433 (1920).

⁵ Fachini u. Somazzi: Ind. Olii minerali Grassi 3, 49, 81 (1923); Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 44, 109 (1924); s. auch Holde: 6. Aufl., S. 652.

w) Polyglycerine, in dem bei 160° erhaltenen Rückstand durch Bestimmung des Acetylwertes nachweisbar, evtl. durch Extraktion des bei 160° nicht flüchtigen Rückstandes mit Alkohol oder Aceton isolierbar.

4. Besondere Prüfungsmethoden.

Dynamitglycerin wird außer nach S. 838 noch geprüft auf:

Verseifungszahl¹. 100 g Glycerin werden mit 3 ccm 1,0-n NaOH und 200 ccm siedendem CO₂-freiem Wasser versetzt, im gut verschlossenen Kolben 1 h auf siedendem Wasserbade erhitzt, dann abgekühlt und mit 1,0-n HCl gegen Phenolphthalein titriert. Der Verbrauch an Na₂O darf 0,1% nicht überschreiten.

Probenitrierung, zur Ermittlung der Eignung des Glycerins zur Herstellung von Nitroglycerin, nach den Angaben der Dynamit-A.-G., vorm. Alfred Nobel & Co.²:

15 g Glycerin werden in einem weiten Glaszylinder mit etwa 120 g einer Mischung von 37% reiner HNO₃ ($d = 1,5$) und 63% reiner H₂SO₄ ($d = 1,845$) bei einer Temperatur nicht über 20° unter gutem Umrühren mit dem Thermometer nitriert, indem man das Glycerin sehr vorsichtig tropfenweise zur Nitriersäure zufließen läßt; dann wird die ganze Masse in einen Glaszylinder von 4 cm lichter Weite gebracht.

Das Nitroglycerin soll sich rasch so abscheiden, daß die Trennungsfläche scharf ist und besonders keine flockigen Abscheidungen auftreten. Tritt nach 5—10 min keine Trennung ein, so ist das Glycerin für die Nitrierung unbrauchbar. Die Nitroglycerin-Ausbeute in g ergibt sich angenähert durch Multiplikation des abgeschiedenen Nitroglycerin-Volumens bei 20° mit 1,6. Sie soll mindestens 200 Gew.-% des Glycerins (gewöhnlich 207—210%) betragen. Die theoretische Ausbeute von 246,7% ist wegen der Löslichkeit des Trinitrats in der Nitriersäure sowie infolge der Bildung von Mono- und Dinitrat nicht erzielbar.

Zur gefahrlosen Zerstörung des Nitroglycerins läßt man dasselbe von viel Kieselgur oder trockenen Sägespänen aufsaugen, bringt die Mischung im Freien zur Entzündung und läßt sie ruhig abbrennen.

Tabelle 182. Ausdehnung wässriger Glycerinlösungen nach Gerlach³. (Durch Interpolation ergeben sich die Korrekturen für Dichtebestimmungen im Bereich 0—30°.)

Glycerin %	Volumen bei 0° C	Volumen bei 10° C	Volumen bei 20° C	Volumen bei 30° C
0	10000	10001,3	10016,0	10041,5
10	10000	10010	10030	10059
20	10000	10020	10045	10078
30	10000	10025	10058	10097
40	10000	10030	10067	10111
50	10000	10034	10076	10124
60	10000	10038	10084	10133
70	10000	10042	10091	10143
80	10000	10043	10092	10144
90	10000	10045	10095	10148
100	10000	10045	10100	10150

¹ Nobel Specification Nr. 21 D der Nobel's Explosives Company Ltd.

² Genaueres über die in der Sprengstoff-Industrie gebräuchlichen Methoden und Apparate s. Berl-Lunge: Chem.-Technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl., Bd. 3, S. 1182; Bd. 4, S. 590.

³ Gerlach: Chemische Ind. 7, 277 (1877).

Tabelle 183. Spezifisches Gewicht, Viscosität und Refraktion wässriger Glycerinlösungen.

Glycerin %	Spez. Gew. nach Bosart u. Snoddy ¹ d_{20}^{20}	Spez. Gew. nach Gerlach ² d_{15}^{15}	Viscosität nach Kellner ³ E_{24}	Spez. Gew. nach Skalweit ⁴ d_{15}^{15}	Refraktion nach Skalweit ⁴ n_D^{15}	Glycerin %	Spez. Gew. nach Bosart u. Snoddy ¹ d_{20}^{20}	Spez. Gew. nach Gerlach ² d_{15}^{15}	Spez. Gew. nach Skalweit ⁴ d_{15}^{15}	Refraktion nach Skalweit ⁴ n_D^{15}
100	1,26362	1,2653	105,00	1,2650	1,4742	69	1,18080	—	1,1827	1,4280
99	105	28	77,00	25	28	68	1,17805	—	1,1799	65
98	1,25845	02	64,75	00	12	67	530	—	71	50
97	585	1,2577	53,75	1,2575	1,4698	66	255	—	43	35
96	330	52	45,00	50	84	65	1,16980	1,1711	15	20
95	075	26	38,00	25	70	64	705	—	1,1686	05
94	1,24810	01	32,35	1,2499	55	63	430	—	57	1,4190
93	545	1,2476	27,65	73	40	62	155	—	28	75
92	280	51	23,50	47	25	61	1,15875	—	1,1599	60
91	020	25	20,00	21	10					
						60	605	1,1570	70	44
90	1,23755	00	17,00	1,2395	1,4595	59	325	—	42	29
89	490	1,2373	14,70	68	80	58	050	—	14	14
88	220	46	12,85	41	65	57	1,14775	—	1,1486	1,4099
87	1,22955	19	11,30	14	50	56	500	—	58	84
86	690	1,2292	10,00	1,2287	35	55	220	1,1430	30	69
85	420	65	8,90	60	20	54	1,13945	—	02	54
84	155	38	7,90	33	05	53	670	—	1,1374	39
83	1,21890	11	7,20	06	1,4490	52	395	—	46	24
82	620	1,2184	6,50	1,2179	75	51	120	—	18	10
81	355	57	5,90	52	60					
						50	1,12845	1,1290	1,1290	1,3996
80	090	30	5,40	25	44	45	1,11490	1,1155	1,1155	24
79	1,20815	02	5,00	1,2098	29	40	1,10135	1,1020	1,1020	1,3854
78	540	1,2074	4,62	71	14	35	1,08805	1,0885	1,0885	1,3785
77	270	46	4,28	44	1,4399	30	1,07470	1,0750	1,0750	15
76	1,19995	18	3,95	17	84	25	1,06175	1,0620	1,0620	1,3647
75	720	1,1990	3,65	1,1990	69	20	1,04880	1,0490	1,0490	1,3581
74	450	62	3,40	63	54	15	1,03635	—	1,0365	16
73	175	34	3,15	36	39	10	1,02395	1,0245	1,0240	1,3452
72	1,18900	06	2,95	09	24	5	1,01195	—	1,0120	1,3390
71	630	1,1878	2,75	1,1882	09	0	1,00000	1,0000	1,0000	1,3330
70	355	50	2,61	55	1,4295					

¹ L. W. Bosart u. A. O. Snoddy: Ind. engin. Chem. 19, 506 (1927).² Gerlach: Chemische Ind. 7, 277 (1877); hier angegeben, da Kellner den Gehalt seiner — zu den Viscositätsmessungen verwendeten — Glycerine nach den Tabellen von Gerlach einstellte.³ Kellner: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 40, 677 (1920); s. auch Herz u. Wegener: ebenda 45, 401 (1925), und Cooks: Journ. Soc. chem. Ind. 48 T, 279 (1929), welche die Viscositäten 1—99,2%iger Glycerinlösungen zwischen 1 und 100° gemessen haben und sie im cgs-System als absolute Zähigkeit in Tabellen angeben.⁴ Skalweit: Rep. analyt. Chem. 5, 18 (1885); 1% Glycerin entspricht bei 15° ungefähr einer Änderung im spez. Gew. von 0,0024, in der Refraktion von 0,0012.

Tabelle 184.
Korrekturen der
Brechungsexponenten¹.

d_{15}^{15}	Für je 1° Temperatur- zunahme
1,00000	0,00008
1,11463	0,00021
1,16270	0,00022
1,19296	0,00023
1,24049	0,00025
1,25350 ²	0,00032 ²

Tabelle 185.
Siedepunkte höchstkonzentrierter
Glycerine³.

Glycerin- gehalt %	KP ₇₆₀ ° C	Glycerin- gehalt %	KP ₇₆₀ ° C
100	290	97,5	185—186
99,95	283—284	97,0	178—179
99,5	243—244	96,5	171—172
99,0	224—225	96,0	167—168
98,5	207—208	95,5	163—164
98,0	195—196	95,0	160—161

Tabelle 186. Siedepunkte und Dampfspannungen wässriger
Glycerinlösungen⁴.

Gew.-% Glycerin	KP ₇₆₀	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C		Gew.-% Glycerin	KP ₇₆₀	Spannkraft der Dämpfe von Glycerinlösungen bei 100° C	
		Verminderte Spannkraft gegen Wasser- dampf mm	Spannkraft mm			Verminderte Spannkraft gegen Wasser- dampf mm	Spannkraft mm
100	290	696	64	78	119	341	419
99	239	673	87	77	118,2	330	430
98	208	653	107	76	117,4	320	440
97	188	634	126	75	116,7	310	450
96	175	616	144	74	116	300	460
95	164	598	162	73	115,4	290	470
94	156	580	180	72	114,8	280	480
93	150	562	198	71	114,2	271	489
92	145	545	215	70	113,6	264	496
91	141	529	231	65	111,3	227	533
90	138	513	247	60	109	195	565
89	135	497	263	55	107,5	167	593
88	132,5	481	279	50	106	142	618
87	130,5	465	295	45	105	121	639
86	129	449	311	40	104	103	657
85	127,5	434	326	35	103,4	85	675
84	126	420	340	30	102,8	70	690
83	124,5	405	355	25	102,3	56	704
82	123	390	370	20	101,8	43	717
81	122	376	384	10	100,9	20	740
80	121	364	396	0	100	0	760
79	120	352	408				

¹ Nach van der Willigen, vgl. Benedikt-Ulzer: Analyse, 4. Aufl., S. 465. 1903 (Originalangabe war nicht feststellbar).

² Nach Listing: Poggendorffs Ann. 137, 487 (1869).

³ Von Grün u. Wirth: l. c., nach der Methode von Schleiermacher: Ber. 24, 994 (1891), bestimmt. Für weniger genaue Bestimmungen ist die Methode von Emmich: Monatsh. Chem. 38, 219 (1917), sehr gut geeignet.

⁴ Gerlach: Ztschr. analyt. Chem. 10, 110 (1885); nach Grün: Analyse, Bd. 1, S. 522, sind die Werte für Glycerine von 95—99% zu hoch.

E. Seifen.

I. Technologisches¹.

(Unter Mitwirkung von J. Davidsohn.)

1. Haus- und Toiletteseifen.

Seifen, d. h. die Alkalisalze der höheren Fett- bzw. Harzsäuren, werden durch Versieden oder kalte Verseifung von Fetten, Fett- bzw. Harzsäuren mit starken Laugen bzw. Soda und Pottasche gewonnen; die Gewinnung der Natronseifen aus den Fettsäuren wird bevorzugt, weil hierbei das Ätznatron größtenteils durch die billigere Soda ersetzt werden kann und weil bei der vorhergehenden Spaltung der Fette im Autoklaven, nach Twitchell oder durch Enzyme (s. S. 829) gleichzeitig ein verhältnismäßig reines Glycerin anfällt.

Als Rohmaterialien zur Seifenfabrikation dienen fast alle pflanzlichen und tierischen Fette, jedoch benutzt man außer für Toilette- und medizinische Seifen meistens nur billigere Fette und Harze sowie gehärtete Öle; diese haben sich aber für Toiletteseifen im allgemeinen nicht bewährt, weil sie das Parfüm beim Lagern angreifen können. Je niedriger die Jodzahl eines Fettes ist, um so geeigneter ist es zur Bereitung harter Seifen; je höher die Jodzahl, um so geeigneter ist es zur Schmierseifenfabrikation, insbesondere für sog. glatte Schmierseifen (Leinöl und Sojabohnenöl). Fette mit zu hohem Gehalt an Oxysäuren sind für die Kernseifenfabrikation ungeeignet, da die Alkaliseifen der Oxysäuren sich nicht aussalzen lassen und in der Unterlauge verbleiben. Harz (Kolophonium) wird den Ansätzen für Hausseifen in der Regel in Mengen von 10–30%, denjenigen für Toiletteseifen nur ab und zu in kleineren Mengen (1–2%) zur Verbesserung der Schaumkraft und Lagerbeständigkeit der Seife zugesetzt. Naphthensäuren werden in Rußland häufig bei der Herstellung von Riegelseifen mitverwendet. Zusätze oxydierter (geblasener), polymerisierter, halogenierter oder sulfonierter Fette bzw. Fettsäuren zum Fettsäureansatz sollen die Schaumkraft der Seife verbessern², während Zumischung freier Oxysäuren (z. B. Ricinusölsäure) oder sulfonierter Fettsäuren zur fertigen Seife dieser zugesetzte oxydierende Medikamente oder Kosmetica (Perborate, Peroxyde, Quecksilberoxycyanid, Silberkaliumcyanid) gegen Reduktion durch die ungesättigten Fettsäuren der Seife schützen³, sowie die desinfizierende Wirksamkeit von Phenol- (Kresol-) seifen dauernd erhalten soll⁴.

Nach der Herstellung unterscheidet man als Haupttypen ausgesalzene oder Kernseifen und nicht ausgesalzene oder Leimseifen, deren Fettrohstoffe analog als Kernfette und Leimfette bezeichnet werden. Kernfette (Talg, Schmalz, Olivenöl, Erdnußöl, Cottonöl, Rüböl u. dgl.) enthalten überwiegend höhere Fettsäuren (mindestens C_{16} = Palmitinsäure, hauptsächlich C_{18} = Stearin-, Öl- und Linolsäure), deren Natronseifen in Kochsalzlösung oder Natronlauge sehr schwer löslich sind und daher schon durch schwache, etwa 5–6%ige Salzlösungen vollständig ausgesalzen werden. Leimfette (Cocosfett, Palmkernfett) enthalten dagegen viel niedrigere Fettsäuren (C_8 = Capronsäure bis C_{12} = Laurinsäure), deren Natronseifen zur

¹ Ubbelohde-Goldschmidt: 2. Aufl., Bd. 3, S. 222f.; W. Schrauth: Handbuch der Seifenfabrikation, 6. Aufl. 1927; J. Davidsohn: Lehrbuch der Seifenfabrikation, 1928.

² J. Leimdörfer: Seifensieder-Ztg. 46, 318, 339 (1919).

³ W. Schrauth: D.R.P. 275171 (1912).

⁴ W. Schrauth: D.R.P. 275172 (1913); Seifensieder-Ztg. 40, 1298 (1913).

Aussalzung eine viel höhere Elektrolytkonzentration („Grenzlaugenkonzentration“), z. B. 20—24 % NaCl, erfordern. Noch schwerer aussalzbare sind die Naphthenseifen, und die durch Verseifung des Ricinusöls erhaltene Natronseife läßt sich durch Kochsalz überhaupt nicht, durch Natronlauge erst bei sehr hoher Elektrolytkonzentration (25,8 % NaOH) aussalzen¹ (vgl. auch S. 861).

Zur Herstellung der Kernseifen (Natronseifen) kocht man den „Fettansatz“ (Kernfett, je nach den Umständen unter Zusatz von Leimfett und Harz) in eisernen Kesseln mit nicht zu starker, etwa 10—18%iger Natronlauge bis zur Verseifung und fällt aus dem entstandenen „Leim“ die Seife durch Zusatz von Kochsalz als auf der „Unterlauge“ schwimmenden, in der Hitze flüssigen „Kern“ aus.

Die heute nur noch in geringem Umfang, vorzugsweise aus Talg (Talgkernseife), Palmfett oder Knochenfett (Berliner Oberschalseife) hergestellten, „auf Unterlauge“ gesottenen Kernseifen werden vollständig ausgesalzen; dann wird der zunächst noch schaumige Kern nach Ablassen eines Teiles der Unterlauge durch weiteres Erhitzen geklärt („Klarsieden“) und nach vollständigem Absitzen der Unterlauge (24 h) in Formen oder Kühlpressen übergeführt. In frischem Zustand enthalten auf Unterlauge gesottene Kernseifen 62—64% Fettsäuren und bis 1% Salz.

Die wegen ihrer größeren Geschmeidigkeit und ihres besseren Schaumvermögens in neuerer Zeit bevorzugten, unter Mitverwendung von 40—70% „Leimfetten“ (Cocos-, Palmkernfett) hergestellten Kernseifen „auf Leimniederschlag“ werden entweder von vornherein nur unvollständig ausgesalzen (z. B. die allerdings nur aus Olivenöl u. ä. ohne Zusatz von Leimfetten hergestellte Marseiller² Seife), oder der zunächst vollständig ausgesalzene Kern wird nach Abtrennen der Unterlauge, welche den größten Teil der Verunreinigungen der Rohstoffe enthält, „geschliffen“, d. h. nochmals mit verdünnter Kochsalzlösung oder 1—2%iger Natronlauge aufgekocht, wobei er teilweise wieder in Lösung geht. Der über dieser meistens dunklen, im Vergleich zum Kern dünnflüssigen, beim Erkalten gallertartig erstarrenden Lösung, dem sog. „Leimniederschlag“ abgesetzte „geschliffene“ Kern ist reiner, homogener und salzärmer, dafür aber wasserreicher (Fettsäuregehalt 60—62%) als der „stramm ausgesalzene“, auf Unterlauge gesottene Kern. Ein etwaiger höherer Fettsäuregehalt wird mitunter durch „Füllen“ des Kerns mit Salzlösungen, meistens Wasserglas, um einige Prozente (zulässiger Mindestgehalt 60% Fettsäure) herabgedrückt, jedoch dürfen so gefüllte Seifen nicht mehr als „reine Kernseifen“ bezeichnet werden (vgl. Lieferungsbedingungen, S. 868). Das im Leimniederschlag enthaltene Alkali (Ätznatron und Soda), wird, wie übrigens auch das Alkali der Unterlauge, nach Abtrennen des Kerns durch Kochen mit freien Fettsäuren oder Harz „ausgestochen“, d. h. in Seife übergeführt, die, nötigenfalls durch weiteren Salzzusatz, gemeinsam mit der im Leimniederschlag gelösten Seife als Kern ausgesalzen und bei einem neuen Sud mitverwendet wird. Die ausgestochene Unterlauge wird, wenn Neutralfette versotten wurden, auf Glycerin aufgearbeitet (s. S. 835).

Der fertige, noch flüssige Kern wird aus dem Kessel in Kühlkästen (Seifenformen) oder bei moderneren Betrieben in wassergekühlte Plattenkühlpressen gepumpt; in letzteren erstarrt die Seife in $1\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ h, im ersteren je nach der Außentemperatur erst in mehreren Tagen bis Wochen. Die erstarrten Blöcke bzw. Platten werden mittels drahtbespannter Rahmen in Riegel und diese ebenso in Stücke geschnitten, die getrocknet und in der Regel noch zur Erzielung bestimmter Formen und zur Einprägung eines Firmenzeichens od. dgl. gepreßt werden.

Die zur Herstellung „piliierter“ Toiletteseifen dienende „Grundseife“ ist eine aus besonders hochwertigen hellen Fetten (Talg, Schmalz, Cocosfett, Pferdefett,

¹ J. Leimdörfer: Seifensieder-Ztg. 46, 273 (1919).

² Die Marseiller Seife wird nicht eigentlich auf „Leimniederschlag“, sondern auf „schwach verleimter Unterlauge“ hergestellt, sie nimmt also eine Zwischenstellung zwischen den auf „Unterlauge“ und auf „Leimniederschlag“ gesottenen Seifen ein.

Stearin), meist ohne Harzzusatz bereitete, gut geschliffene und besonders sorgfältig auf Neutralität¹ abgerichtete Kernseife. Sie wird in dünnen Spänen bei 45 bis 55° getrocknet, bis der Fettsäuregehalt auf etwa 78% gestiegen ist, dann mit Parfüm, Farbstoffen, evtl. sog. „Überfettungsmitteln“ (z. B. Lanolin, Neosapin, Cereps, Vaseline), bei medizinischen Seifen auch mit medikamentösen Zusätzen vermischt und durch Walzenmaschinen (Pilierrmaschinen, Broyeusen) zu feinen Blättern gewalzt, die in einer Strangpresse (Peloteuse) zu einem kompakten zylindrischen Strang gepreßt werden. Letzterer wird fortlaufend in gleich große Stücke zerschnitten, die auf besonderen Pressen in die endgültige Form gestanzt werden.

Die Überfettungsmittel machen die Seife geschmeidiger (Verhinderung des Rissigwerdens beim Pressen) und zarter, indem sie den Einfluß des beim Waschen hydrolytisch abgespaltenen Alkalis auf die Haut mildern.

Die seit einigen Jahren viel benutzten Seifenflocken sind nichts anderes als pillierte, sehr gut getrocknete Grundseifen, die aber nach dem Auswalzen zu ganz dünnen Blättern mittels besonders eng gestellter Pilierrmaschinen nicht mehr in die Strangpresse gelangen, sondern gleich durch Stachelwalzen in kleine Blättchen zerbrochen werden.

Reine Kalikernseifen werden technisch nicht hergestellt, da die Kaliseifen im allgemeinen zu leicht löslich sind, um sich in der üblichen Weise aussalzen zu lassen. Nach Legradi² können aber aus Talg sowie aus Sulfuröl durch Verseifen mit Kalilauge und Aussalzen mit Kaliumacetat reine, Silberfluß — nach Leimdörfer das charakteristische Kennzeichen echter Kernseifen — aufweisende Kalikernseifen erhalten werden. Gemischte Kali-Natronkernseifen liegen in den meisten Rasierseifen vor, welche durch Verseifung besonders stearinreicher Fettansätze mit einem Gemisch von Kali- und Natronlauge dargestellt werden. Die Anwesenheit der Kaliseife erhöht die Schaumkraft dieser Seifen und bewirkt insbesondere die Bildung eines kleinblasigen, lange anhaltenden Schaumes. Auch durch Aussalzen eines reinen Kaliseifenleims mittels NaCl erhält man einen aus Kali- und Natronseifen gemischten Kern.

Leimseifen werden sowohl als weiche Kali- oder Kali-Natronseifen (Schmierseifen, flüssige Seifen) wie als harte Natronseifen (kaltgerührte oder halbwarm bereitete Seifen) durch Verseifen der Fette mit starken (23—33%igen) Laugen hergestellt; da keine Abtrennung der Unterlauge erfolgt, so enthalten sie das gesamte abgespaltene Glycerin, sofern Neutralfette und nicht nur freie Fettsäuren verarbeitet wurden, ferner überschüssige Lauge (Schmierseifen) oder unverseiftes Fett (kaltgerührte Seifen), Salze (als Füllmittel), ziemlich viel Wasser, sowie alle Verunreinigungen der Ausgangsmaterialien. Harte, vielfach als Toiletteseifen verwendete Leimseifen erfordern daher zur Herstellung wesentlich reinerer und hellere Fette als Kernseifen, bei welchen die Verunreinigungen mit der Unterlauge entfernt werden. Bei Schmierseifen stört die dunklere, hell- bis dunkelbraune Farbe weniger; eine gewisse Aufhellung ist auch durch chemische, reduzierende ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) oder oxydierende (H_2O_2 , Persulfate, weniger gut Hypochlorite) Bleichmittel möglich.

Für glatte (transparente) Schmierseifen verwendet man vorzugsweise Leinöl und Sojaöl oder deren Fettsäuren (Raffinationsfettsäuren), für gekörnte Seifen (Alabaster-, Elainseife) daneben einen erheblichen Prozentsatz (40—70%) stearinreicher Fette (z. B. Talg, Palmfett, Pferdefett, auch Cottonöl) und ausschließlich Kalilauge bzw. Kaliumcarbonatlösung (keine Zusätze von Natronlauge oder Soda); das „Korn“ entsteht durch Auskrystallisieren von Kaliumpalmitat und -stearat in dem transparent bleibenden, aus ölsaurem, linolsaurem usw. Kali bestehenden „Grund“. Undurchsichtige weiße Schmierseifen, sog. Silberseifen, werden mit einer Mischung von Kali- und Natronlauge hauptsächlich aus Talg, Schmalz, Cottonöl, Erdnußöl mit nur geringen Mengen (bis 30%) Leinöl oder Sojaöl

¹ Ein ganz geringer Alkaliüberschuß (0,08—0,18%) ist nicht nur unschädlich, weil er beim nachfolgenden Trocknen der Späne durch die Luftkohlenensäure ohnehin größtenteils in Carbonat verwandelt wird, sondern er gilt sogar vielfach im Interesse der Lagerbeständigkeit der Seife als erwünscht.

² Legradi: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 41, 809 (1921); Seifensieder-Ztg. 49, 238, 507 (1922).

hergestellt; die auskrystallisierenden Natronseifen geben der Seife Silber- oder Seidenglanz. Die Schmierseifen enthalten beträchtliche Mengen Wasser sowie meist sog. Füllstoffe (Kaliumchlorid, Pottasche u. ä.), welche zur Einstellung der gewünschten Konsistenz zugesetzt werden; der Fettsäuregehalt beträgt nur etwa 38–40% (untere zulässige Grenze 38%, vgl. S. 868).

Flüssige Seifen zum Füllen der Seifenspende, Haarwaschseifen u. dgl. sind 5–30%ige Kaliseifenlösungen, die mit Rücksicht auf die erforderliche Löslichkeit der Seife fast ausschließlich aus Cocosfett, Palmkernfett und Ricinusöl hergestellt und zur Erzielung der von den Verbrauchern gewünschten Viscosität bei niedrigem Fettsäuregehalt mit Chlorkalium, Zucker und Glycerin verdickt werden. Auch Lösungen glatter Leinölschmierseifen sind nach entsprechender Parfümierung verwendbar.

Harte Leimseifen werden entweder als kaltgerührte Seifen (besonders als billige Toiletteseifen) aus den sehr leicht verseifbaren reinen Leimfetten bzw. Mischungen von Leimfetten mit wenig Talg, Schmalz od. dgl. durch Verrühren des etwas über seinen Schmelzpunkt erwärmten Fettgemisches (35–40°) mit etwa 50% 32%iger Natronlauge oder auf sog. halbwarmem Wege unter Mitverwendung größerer Mengen Kernfett (Talg, Knochenfett, Tranhartfett) sowie bis etwa 25% Harz durch Verseifung mit Natronlauge bei etwa 75–80° hergestellt. Auch billigere Rasierseifen werden unter Anwendung eines Gemisches von Kali- und Natronlauge als Leimseifen auf kaltem oder halbwarmem Wege erzeugt. Der Fettsäuregehalt der reinen harten Leimseifen ist ebenso hoch wie bei gewöhnlichen Kernseifen, er kann aber durch „Füllen“ mit Kochsalz, Wasserglas, Pottasche u. dgl. auf 25 bis 40%, bei sog. „Streckseifen“ sogar bis unter 10% herabgedrückt werden. Die kaltgerührten Seifen werden üblicherweise mit weniger als der berechneten Menge Lauge hergestellt und enthalten daher unverseiftes Fett¹. Bei Verwendung der genau berechneten Laugenmenge kann man aber auch völlig neutrale und von unverseiftem Fett freie Seifen auf kaltem Wege herstellen².

Schwimmseifen (Badeseifen) werden meist durch Einrühren von Luft in die halbfeste Seife als spezifisch leichte, auf Wasser schwimmende Produkte erhalten.

Marmorierte Seife erhält man, wenn die auf recht konz. Unterlauge hergestellte Kernseife bei möglichst tiefer Temperatur aus dem Kessel gebracht wird; in der bedeutender Menge adsorbierten anorganischen Salze geben dann beim Erkalten Homogenitätsstörungen, da die erkaltete Seife bereits zu viscos ist, um sich noch in zwei scharfe Schichten trennen zu können. In ähnlicher Weise entsteht in den Eschweger oder Halbkernseifen, einem Seifenleim von 50% Fettsäuregehalt, durch den Elektrolytgehalt erst beim Erkalten der Seife in der Form durch partielle Ausscheidung eine charakteristische Inhomogenität. Die Marmorierung der Eschweger Seife wird durch Farbstoffe, z. B. Ultramarin u. dgl., besonders hervorgehoben. Die billigen marmorierten Seifen sind Cocosseifen, die mit Wasserglas auf 15–20% Fettsäuregehalt gestreckt wurden.

Transparentseifen, sog. Glycerinseifen, sind Leimseifen, bei denen durch Zusatz von Glycerin, Alkohol oder Zucker einer Vergrößerung der Kolloidteilchengröße entgegengewirkt und die Krystallisation gehemmt wird, so daß die Seife durchsichtig bleibt.

Gepulverte Seife (nicht zu verwechseln mit gewöhnlichem Seifenpulver, S. 890) wird entweder durch Mahlen (Zerreiben) reiner, sehr trockener Seife oder durch Zerstäubungstrocknung konz. Seifenlösungen erhalten.

2. Textilseifen³.

Diese Seifen dienen teils als Schmierseifen, teils als Riegelseifen zur Wollwäscherei, zum Walkprozeß, zur Entbastung der Rohseide, zur chemischen

¹ Nach K. L. Weber: Seifensieder-Ztg. 48, 3, 22 (1921), in Form von Di- und Monoglyceriden; Davidsohn u. Better: Fettchem. Umschau 40, 29 (1933), fanden in dem unverseiften Fett außerdem freie Fettsäuren.

² Davidsohn: Seifensieder-Ztg. 54, 547 (1927).

³ Ubbelohde-Goldschmidt: 2. Aufl., Bd. 3, 2. Abt., S. 605; Herbig: Die Öle und Fette in der Textilindustrie, 2. Aufl., S. 142f. Stuttgart 1929.

Wäscherei, Färberei und Druckerei der Baumwolle, Wolle, Seide usw. Reinheit (Abwesenheit von Füllstoffen, auch von Harzseifen) ist wichtig, während das Aussehen eine untergeordnete Rolle spielt.

a) Seifen für Wollwäscherei, zur Entfernung des Wollschweißfettes und des Schmutzes aus der mit Wasser vorgewaschenen Schafwolle, sind gewöhnlich reine Kaliseifen oder Kali-Natronseifen, die in Rücksicht auf die Empfindlichkeit der obersten Schuppenschicht der Wolle nur wenig freies Ätzalkali enthalten dürfen.

Entsprechend der Anforderung, daß sich diese Seifen leicht in Wasser lösen, einen niedrigen Trübungspunkt und gutes Schaumvermögen haben sollen, und daß sie sich leicht aus der Wollfaser herauswaschen lassen müssen, sind am geeignetsten Oleinkali- oder auch Sulfurölseifen (aus Sulfuröl rein oder mit gleicher Menge Olein und Arachisöl). Auch feste Kaliseifen sind vielfach in Gebrauch, Seifen organischer Basen (z. B. Triäthanolamin) sollen besonders geeignet sein (s. u.).

Außer reinen Seifen werden auch Mischungen von organischen Fettlösungsmitteln, wie gechlorten Kohlenwasserstoffen, Tetralin, Dekalin, Hexalin, Methylhexalin (s. S. 578) mit Seifenlösungen zur Reinigung der Wolle empfohlen¹. Hexalin und Methylhexalin sind wegen ihres Alkoholcharakters zwar nicht mehr alkali-, aber seifenlöslich, z. B. löst Oleinalkalseife mit 25% Wasser beliebige Mengen Hexalin². Hexalin und Methylhexalin sollen auch Ca- und Mg-seifen lösen, so daß die mit diesen Lösungsmitteln hergestellten Seifen auch in kalkhaltigem Wasser völlig löslich sein sollen und deshalb für Textilizwecke besonders empfohlen werden, zumal sie auch Mineralöle leicht lösen. Das Schaumvermögen der Seifen wird erst durch größere Zusätze von Hexalin bzw. Methylhexalin wahrscheinlich dadurch beeinträchtigt, daß sie als Alkohole die Hydrolyse zurückdrängen.

Gegenüber den erwähnten Vorzügen³ dieser sog. „Lösungsmittelseifen“ wird allerdings auch auf die Giftigkeit mehrerer der genannten Fettlösungsmittel, insbesondere der gechlorten Kohlenwasserstoffe hingewiesen⁴, welche aber nach anderer Ansicht unbedenklich sein sollen⁵.

b) Die Seifen für den Walkprozeß sind dessen drei Phasen angepaßt. Für die Vorwäsche („Lodenwäsche“, „Entgerben“), in der das vom Spinnprozeß herrührende Schmälföl aus der Wolle gewaschen werden soll, sind ölsäure Alkalseifen mit tiefem Trübungspunkt (unterhalb 100°) geeignet. Kammgarn behandelt man mit reinen Seifenlösungen, Streichgarn mit sodahaltigen. Die Walke selbst erfordert Seifen, die neben der Waschwirkung in erster Linie die Wolle verfilzende Eigenschaften zeigen. Die 9—11%igen Seifenlösungen sollen bei der Walktemperatur (20—30° bei der Kaltwalke, höher bei der Warmwalke) in der Regel möglichst viscosc, halbfeste Massen (Schlichten) darstellen und werden daher vorwiegend aus festen Fetten (Talg, Knochenfett, Walkfett, Palm- oder Palmkernfett u. a.) hergestellt. Für bestimmte Zwecke benutzt man auch feste Natrontalgseifen, hauptsächlich aber feste Kaliseifen, z. B. Ökonomieiseife⁶, oder Natron-Kaliseifen. Werden Schlichten von dünner Konsistenz verlangt, so werden entsprechend stearinarme Fette verwendet.

Unverseifbare Stoffe (z. B. aus Wollfett), die bei der Nachwäsche nicht sorgfältig entfernt werden, können Fehler beim Färben (Flecken-, Wolkenbildung) verursachen; auch Tran- oder Leinölfettsäuren sind im Ansatz zu vermeiden, da es meist sehr schwer ist, in der Nachwäsche den unangenehmen Geruch aus dem Walkgut zu bringen. Alkalität der Seifen ist möglichst zu vermeiden; nur für nicht vorgewaschenes Material, in der sog. Fettwalke, werden stärker alkalische Seifen verwandt. Für die Nachwäsche, also zum Herauswaschen der Walkseifen benutzt man ähnliche Seifen wie für die Vorwäsche.

¹ W. Schrauth: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **41**, 129, 587 (1921); Ztschr. angew. Chem. **35**, 25 (1922); Welwart: Chem.-Ztg. **47**, 727 (1923).

² Hueter: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **41**, 534 (1921).

³ Herbig: l. c.; Ztschr. ges. Textilind. **1921**, 224, 434; Krings: Seifensieder-Ztg. **49**, 190, 205 (1922).

⁴ L. Lewin: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **40**, 421, 439 (1920).

⁵ Vgl. Herbig: ebenda **41**, 790 (1921).

⁶ Vgl. H. Liebe: Seifensieder-Ztg. **37**, 700 (1910).

c) Seifen zum Entbasten der Seide müssen leicht löslich, absolut neutral ($< 0,03\%$ Na_2O) und frei von fremden unverseifbaren Stoffen, unverseiftem Fett und Harz¹ sein. Am besten bewähren sich aus reinem Olivenöl (Sulfuröl) hergestellte Marseiller Seifen (s. S. 855).

d) In der chemischen Wäscherei werden außer Marseiller Seifen², Schmierseifen und Türkischrotölseifen vielfach mit Fettlösungsmitteln versetzte Seifen (Benzitseife, Tetrapol u. dgl.), zum Waschen empfindlicher Wolle und Seide Gallseifen³ und Saponinlösungen (s. S. 892) verwendet.

Wegen des schwierigen, in Gewebe und Färbung wechselnden Arbeitsgutes müssen die Seifen sorgfältig dem jeweiligen Zweck angepaßt sein. Besonders geeignet sind die Benzinseifen⁴, das sind durch Zusatz von Ölsäure benzinlöslich gemachte Alkali- (auch Ammoniak-) seifen von flüssiger bis fester Konsistenz. Der Seifenzusatz beseitigt zugleich auch die elektrische Erregbarkeit des Waschbenzins (s. S. 202); weitere Beimischungen zu diesen Seifen sind Essigester, Tri-, Tetra-, auch Anilin.

Fleckwässer sind meist Gemische von Fettlösungsmitteln mit Ammoniak, zuweilen auch mit ölsaurom Alkali (namentlich Ammoniak); Seifen aus Fettsäuren und organischen Basen, besonders solche aus Triäthanolamin⁵ sind in organischen Lösungsmitteln löslich und wirken als besonders gute Emulsionsträger.

e) Seifen für Baumwoll- und Seidenfärberei und -druck erfüllen die verschiedensten Funktionen [Beizen, Avivieren, Erzeugung der Echtheit (Reibechtheit) der Färbung, Auswaschen u. a.]; in der Wollfärberei sind sie von geringerer Bedeutung. Neben Marseiller Seifen (s. o.) und Türkischrotölseifen (s. S. 901) sind auch Ökonomieiseife, Schmierseifen u. dgl. in Gebrauch.

Die als „saure Seifen“ bezeichneten halbseitigen Säureamide von disubstituiertem Äthylendiamin und höheren Fettsäuren⁶, die mit Säuren lösliche, neutrale Salze von Seifencharakter bilden, zeigen in sauren Lösungen noch in einer Verdünnung von 1 : 2000000 ein deutliches Schäumen und werden durch Erdalkali- und Schwermetallsalze nicht ausgefällt. Sie sollen daher zur Behandlung (Reinigung, Färbung) alkaliempfindlicher Stoffe in saurer Lösung sowie bei Verwendung von hartem Wasser geeignet sein. Das Derivat der Ölsäure wird Sapamin genannt.

II. Kolloide Natur und Hydrolyse wässriger Seifenlösungen⁷.

(Unter Mitwirkung von W. Bachmann.)

Die echte krystalloide Löslichkeit von Seifen in Wasser ist nur sehr gering. Z. B. fand Leeten⁸ für Natriumpalmitat nur eine „echte“

¹ Seifen aus Sulfurölen zeigen einen Gehalt an natürlichen Harzstoffen von 2—4% der Fettsäuren [Stadlinger: Seifenfabrikant **34**, 837 (1914)], mitunter sogar bis 15%: A. Besson: Chem.-Ztg. **36**, 814 (1912); R. Schwarz: ebenda **37**, 752 (1913); vgl. auch Weltart: Seifensieder-Ztg. **41**, 615 (1914).

² F. Goldschmidt: ebenda **37**, 487 (1910); **38**, 26 (1911); J. Davidsohn: ebenda **42**, 432 (1915).

³ H. Meyer: ebenda **42**, 479 (1915); vgl. auch Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **40**, 683 (1920).

⁴ Eisenstein: Seifenfabrikant **25**, 997 (1905); R. Wegener: Seifensieder-Ztg. **44**, 233 (1917).

⁵ A. L. Wilson: Ind. engin. Chem. **22**, 143 (1930); N. D. Harvey jr. u. E. W. Reid: Amer. Dyestuff Reporter **19**, 77 (1930); N. D. Harvey jr.: ebenda **19**, 185 (1930); Trusler: Seifensieder-Ztg. **58**, 19 (1931); M. Naphtali: Dtsch. Parfümerieztg. **15**, 509 (1929).

⁶ Hartmann u. Kägi: Ztschr. angew. Chem. **41**, 127 (1928).

⁷ Literatur: Merklen: Die Kernseifen, übers. v. F. Goldschmidt. Halle 1907; Th. Richert: Über das Aussalzen von Seifen. Diss. Karlsruhe 1911; Ausführliche Darstellungen der physikalischen und Kolloidchemie der Seifen, s. E. L. Lederer in Ubbelohde-Goldschmidt: Handbuch, Bd. 3, 2. Aufl., sowie E. L. Lederer: Kolloidchemie der Seifen. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1932.

⁸ Leeten: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **43**, 50 (1923).

Löslichkeit von $24 \cdot 10^{-5}$ Mol im Liter Wasser bei 18° , Kratz¹ für Natriumstearat sogar nur $10 \cdot 10^{-5}$ Mol im Liter. Aber auch dies dürfte nach Lederer² nur als obere Grenze der Löslichkeit anzusprechen sein, da z. B. getrocknetes Natriumstearat an Wasser wohl Alkali, aber kaum Fettsäure abgibt. Auch die von Mikumo³ festgestellten, etwas höheren echten Löslichkeiten (in 10^{-5} Mol im Liter bei 20°): Myristat 480, Palmitat 48–52, Stearat 9–14, Arachinat 13–14, Behenat 12–15, ändern nichts an der Tatsache, daß sich in einer wässrigen Seifen-, „Lösung“ die Hauptmenge der zerteilten Substanz jedenfalls in kolloider Form vorfindet.

Die schon in einigen älteren Arbeiten⁴ zum Ausdruck gekommene kolloid-chemische Betrachtungsweise wurde namentlich durch die Untersuchungen F. Goldschmidts und seiner Mitarbeiter⁵ gefördert. Zur Gewißheit wurde der Kolloidcharakter von Seifenlösungen dann auf Grund zahlreicher Arbeiten neuerer Zeit⁶, die bestätigen, daß die wässrigen Alkalisalzlösungen der höheren und mittleren Fettsäuren, etwa vom Heptylat bzw. Caprylat an aufwärts, mit der Länge der Kohlenstoffkette in wachsendem Maße Neigung zur Kolloidbildung aufweisen und den Seifencharakter immer deutlicher hervortreten lassen. Beim Caprylat läßt sich nach der Goldzahlmethode⁷ bereits eine Schutzwirkung (stabilisierende Wirkung auf Goldhydrosol) nachweisen. Auch zeigt es die für die eigentlichen Seifen charakteristische Waschwirkung, welche übrigens schon beim capronsäuren Kalium merklich ist. Interessante Rückschlüsse auf den Kolloidgehalt wässriger Lösungen der fettsäuren Natriumsalze von 6 bis 10 Kohlenstoffatomen gestatten auch die Viscositätsmessungen, wie sie Müller v. Blumencron durchgeführt hat⁸. Parallel mit der Zunahme der inneren Reibung (unter sonst gleichen Bedingungen) läuft bei diesen Salzlösungen ebenso das Gelbildungsvermögen, welches gleichfalls mit der Länge der Kohlenstoffkette zunimmt⁹.

Die eigentlichen wässrigen Seifenlösungen sind demnach nicht als „echte“, homogene Lösungen anzusehen, sondern sie enthalten die „gelöste“ Substanz zum weitaus größten Teil in Form von Submikronen oder Micellen, die eben infolge ihrer Kleinheit mit gewöhnlichen optischen Hilfsmitteln (Lupe, Mikroskop) nicht wahrgenommen werden können, sondern eine durchweg homogene Lösung vortäuschen. Erst im Ultramikroskop erweisen sich solche Systeme nahe der Gelbildungstemperatur häufig als nicht völlig optisch leer, als mehr oder weniger heterogen, und zwar in

¹ Kratz: Diss. Göttingen 1923.

² E. L. Lederer: Kolloidchemie der Seifen, S. 10.

³ Mikumo: J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **33**, 367 (1930).

⁴ Franz Hofmeister: Arch. exp. Pathol. Pharmacol. **25**, 6 (1888); F. Krafft u. Wiglow: Ber. **28**, 2573 (1895).

⁵ F. Goldschmidt: Kolloid-Ztschr. **2**, 193, 227 (1908).

⁶ F. Goldschmidt u. L. Weißmann: ebenda **12**, 18 (1913); J. Leimdörfer: Kolloid-Beih. **2**, 343 (1911); F. Botazzi u. C. Victorow: Kolloid-Ztschr. **8**, 220 (1911); W. Bachmann: ebenda **11**, 145 (1912); C. F. Müller v. Blumencron: Diss. Göttingen 1921; Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **42**, 101, 139, 155, 171 (1922); M. H. Fischer: Kolloidchem.-Beih. **15**, Heft 1–4 (1922).

⁷ R. Zsigmondy: Kolloidchemie, 1918. S. 173.

⁸ Müller v. Blumencron: l. c.; vgl. hierzu auch E. L. Lederer: l. c., S. 141f.

⁹ M. H. Fischer: l. c.

um so ausgesprochenerem Maße, je länger die Kohlenstoffkette, je niedriger die Temperatur und je höher die Konzentration des wässrigen Systems ist.

Zwischen den kolloid gelösten und den — wie erwähnt, nur sehr geringen — krystalloid gelösten Anteilen einer Seifenlösung herrscht ein temperatur- und konzentrationsabhängiger Gleichgewichtszustand. Am Aufbau wässriger Lösungen von reinen Seifen können (der Theorie McBains¹ folgend) beteiligt sein:

1. Größere Kolloidteilchen, bestehend aus neutraler Seife, elektrisch nicht geladen (neutrale Micellen);

2. Kleinere Kolloidteilchen, aufgeladen durch adsorbierte Fettsäureanionen, mit denen zusammen sie die Micell-ionen („Ionenmicellen“ McBains) bilden; die stark geladenen Micellen sind infolge der elektrostatischen Wirkung dieser Ladung noch erheblich hydratisiert (McBain);

3. abdissoziierte Alkali-kationen, welche die Micell-ionen umschwärmen und deren Ladung kompensieren;

4. undissoziierte molekularisperse Seife;

5. krystalloid gelöste Seife in geringer Menge (s. o.);

6. freie Fettsäure und freies Alkali als Produkte der Hydrolyse.

Insbesondere gehören die Seifen zu den Emulsoiden, d. h. denjenigen Kolloiden, die sich unter geeigneten Temperaturbedingungen zu zwei zusammenhängenden, tropfbaren Flüssigkeitsschichten koagulieren lassen. Aus der kolloiden Lösung kann Seife als Gel durch Zusatz von Elektrolyten koaguliert werden, was beim Aussalzen der Kernseifen praktisch verwertet wird; die Gele zeigen das typische Verhalten koagulierter Kolloide, Teile des zum Ausfällen benutzten Elektrolyten zu adsorbieren. Die Seifen der Fettsäuren homologer Reihen sind mit um so weniger Elektrolyt aussalzbar, je höher das Mol.-Gew. ist; je ungesättigter eine Säure ist, um so mehr Elektrolyt braucht die Seife zum Aussalzen; bei den natürlichen Fetten richtet sich die Elektrolytkonzentration nach dem Mischungsverhältnis, in welchem die Fettsäuren vorliegen. So wird z. B. das viel Laurinsäure enthaltende Cocosfett schwer ausgesalzen, während dies beim stearinsäurereichen Talg viel leichter gelingt. Am schwersten aussalzbar ist Ricinusölseife, die sich nur mit NaOH aussalzen läßt und dabei außerordentlich viel NaOH adsorbiert (Verhältnis von NaOH im Kern zu NaOH in der Unterlauge wie 65 : 100)². Die Konzentration des Elektrolyten, welche eine Wiederauflösung der Seife verhindert, die sog. Grenzlauge, ist nicht nur eine für jedes Fett charakteristische Konstante, sondern auch von den vorhandenen Ionen des Elektrolyten abhängig. Die Natronsalze haben ein stärkeres Aussalzvermögen als die Kalisalze, und bei beiden stuft sich die aussalzende Wirkung in derselben Reihenfolge ab; sie ist am stärksten bei den Hydroxyden, wenig schwächer bei den Chloriden, viel schwächer bei den Carbonaten. Gemäß dem Charakter der Seifenlösungen als hydrophiler (emulsoider) Kolloide sind zum Aussalzen derselben erheblich höhere Elektrolytkonzentrationen erforderlich, als man zur Koagulation hydrophober (suspensoider) Kolloide benötigt. Die Elektrolytempfindlichkeit hydrophiler Systeme ist bekanntlich weit geringer als diejenige hydrophober Kolloide.

Das Aussalzen ist jedoch seiner Natur nach ein höchstwahrscheinlich auf verschiedene gleichzeitig wirkende Faktoren zurückführbarer, also wohl zusammengesetzter Vorgang³; diese Faktoren sind: 1. Zurückdrängung der elektrolitischen Dissoziation der Micelloberflächenmoleküle, welche die Doppelschicht bilden; Herabsetzung des Micellpotentials. 2. Desolvatation (Entziehung des Micellwassers). 3. Änderung des Lösungsmittelcharakters durch die notwendigen hohen Salzkonzentrationen. 4. Gewöhnliche Entladung durch Ionen entgegengesetzten Vorzeichens.

¹gl. auch S. 863. ²J. Leimdörfer: Seifensieder-Ztg. 46, 273 (1919).

³E. L. Lederer: Kolloidchemie der Seifen, S. 263f.

Tabelle 187. Äquivalentleitfähigkeit

Konzentration Mol/1000 g Wasser	1,0	0,75	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
Kalisalze								
Stearat .	113,4	112,6	113,9	100,0	96,0	101,7	124,9	147,7
Palmitat	124,2	127,9	127,0	111,0	107,0	110,8	133,2	171,6
Myristat	136,2	—	135,4	130,8	121,8	136,6	181,6	242,3
Laurat .	143,3	142,6	146,0	144,2	159,7	195,6	—	233,0
Caprinat	145,9	—	156,3	180,9	200,6	211,9	—	232,4
Caprylat	148,7	—	168,5	191,0	205,2	219,2	—	239,5
Capronat	149,5	—	177,7	201,2	216,5	227,7	—	245,9
Acetat .	176,9	183,9	196,6	221,2	236,5	249,5	262,6	270,4

Die durch das Aussalzen abgeschiedene Seife enthält außer Wasser noch sonstige Bestandteile der Unterlauge, Elektrolyte und Glycerin, adsorbiert; die Menge der adsorbierten Bestandteile ist von der Konzentration der Lösung abhängig, derart, daß aus einer konz. Salzlösung mehr Salz und weniger Wasser aufgenommen wird, als aus einer verdünnteren Lösung.

Der Einfluß von Elektrolyten auf Viscosität¹ und Leitvermögen der wässerigen Lösungen von Ammoniakseifen wurde besonders untersucht². Ähnliche Messungen sind mit gut definiertem Material von Kurzmann³ an den Kalisalzen der Laurinsäure, Ölsäure und Myristinsäure vorgenommen worden.

Ein Zusatz von Kallauge erniedrigt zunächst die Viscosität der Seifenlösungen, ein größerer Zusatz erhöht sie bis zur Gelatinierung. Ein Gemisch von Kallauge und Seife zeigt eine hinter dem berechneten Wert erheblich zurückbleibende Leitfähigkeit, welche bei höheren Konzentrationen der Kallauge unter die Leitfähigkeit der reinen Lauge sinkt. Nach den Arbeiten McBains⁴ und seiner Mitarbeiter sind Kalium- und Natriumseifen in ihrem Leitfähigkeitsverhalten sich überaus ähnlich, erstere weisen die Leitfähigkeitsanomalien der Natronseifenlösungen in verstärktem Maße auf; man trifft vom Kaliumstearat bis herab zum Kaliumlaurat wohl ausgeprägte Minima der Äquivalentleitfähigkeit an. Bereits das capronsäure Kalium zeigt, wie erwähnt, ein merkliches Waschvermögen und hinsichtlich der Dichte, des Aussehens und des Leitvermögens der Lösungen Andeutungen jener Anomalien gegenüber dem Acetat, die beim Fortschreiten in der homologen Reihe rasch und regelmäßig zunehmen und schließlich den höheren Seifen ihr charakteristisches Gepräge geben.

Äquivalentleitfähigkeit von fettsauren Kalium- und Natriumsalzen bei 90° s. Tabelle 187.

Der Hydrolysegrad der wässerigen Seifenlösungen, welcher — bei Abwesenheit von Seifen ungesättigter Säuren⁵ — elektrometrisch mit Hilfe

¹ Ausführlicheres s. bei E. L. Lederer: Kolloidchemie der Seifen, S. 241f.

² F. Goldschmidt u. Weißmann: Kolloid-Ztschr. **12**, 18 (1913).

³ J. Kurzmann: Kolloidchem. Beih. **5**, 427 (1914); über Leitfähigkeit von Seifenhydrosolen vgl. E. L. Lederer: l. c., S. 98f.

⁴ McBain u. Taylor: Ber. **43**, 321 (1910); Ztschr. physikal. Chem. **76**, 179 (1911); Journ. chem. Soc. London **99**, 191 (1911); **101**, 2042 (1912); Kolloid-Ztschr. **12**, 256 (1913); Bunbury u. H. E. Martin: Journ. chem. Soc. London **105**, 417 (1914); s. auch Pick: Seifenfabrikant **35**, 255, 279, 301, 323 (1915); McBain u. H. E. Martin: Journ. chem. Soc. London **105**, 957 (1914); Laing: ebenda **113**, 435 (1918); McBain u. Bolam: ebenda **113**, 825 (1918); McBain, Laing u. Titley: ebenda **115**, 1279 (1919); McBain u. Taylor: ebenda **115**, 1300 (1919); Salmon: ebenda **117**, 530 (1920); McBain u. Salmon: Journ. Amer. chem. Soc. **42**, 426 (1920). Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. **97**, 44 (1920).

ettner: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze

von fettsauren Alkalisalzen bei 90°.

1,5	1,0	0,75	0,50	0,35	0,20	0,10	0,05	0,01
Natronsalze								
81,5	88,3	—	76,1	—	77,4	76,0	78,0	125,9
84,5	84,66	87,48	89,48	87,04	82,38	82,51	88,61	137,7
84,8	94,9	97,6	99,2	—	95,2	96,5	110,4	191,7
96,2	104,2	—	109,5	—	113,4	125,5	152,0	193,9
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
(bei 97,5°)	129,7	138,6	154,0	—	178,9	195,0	207,8	228,2

einer Wasserstoffelektrode — sonst colorimetrisch mit Indicatoren — bestimmt werden kann, ist bei 90° nur sehr gering, beträgt in verdünnten Lösungen etwa 7% und ist in konz. Lösungen noch weit geringer. Einige Werte des Hydrolysengrades von Palmitatlösungen bei 90° sind in nebenstehender Tabelle 188 angeführt.

Tabelle 188. Hydrolysengrade von Alkalipalmitaten in wässriger Lösung bei 90°.

Mol in 1000 g Wasser	% Hydrolysen- grad	Mol in 1000 g Wasser	% Hydrolysen- grad
Natriumpalmitat		Kaliumpalmitat	
0,996	0,20	1,007	0,08
0,749	0,30	0,754	0,31
0,4994	0,37	0,502	0,63
0,2996	0,50	0,1001	1,25
0,1000	1,28	0,0500	2,02
0,0500	2,22	0,02000	5,6
0,01000	6,6	0,01000	6,8

Die Zuverlässigkeit der auf elektrometrischem Wege gewonnenen Messungsergebnisse des Hydrolysengrades wird bewiesen durch die Resultate einer anderen Bestimmungsmethode. Der Hydrolysengrad von wässrigen Seifenlösungen ist auch kinetisch, nämlich durch Bestimmung der katalytischen Zersetzung von Nitrosotriacetanamin zu ermitteln¹, die der OH-Ionen-Konzentration proportional ist². Auch nach diesen Messungen sind beispielsweise die Natrium- und Kaliumpalmitatlösungen nur in sehr geringem Maße hydrolytisch dissoziiert; in Übereinstimmung mit den früher erwähnten elektrometrischen Messungen wurde die Konzentration des Hydroxylions bei etwa 0,001-n gefunden. Diese geringe Alkalität wässriger Seifenlösungen fällt noch mit sinkender Temperatur.

Ein eingehendes Studium widmeten McBain und Salmon³ auch dem osmotischen Verhalten der wässrigen Seifenlösungen, um dasselbe mit ihren Leitfähigkeitsmessungen in Vergleich setzen zu können. Da die Siedepunktmethode sich bei diesen Untersuchungen als ungeeignet zur Ermittlung der osmotischen Eigenschaften erwies, arbeiteten die beiden Autoren eine sog. Taupunktmethode aus, wobei die Taupunkterniedrigung des über einer Seifenlösung stehenden Wasserdampfes (gegenüber dem Dampf über reinem Wasser unter gleichen Bedingungen) der Siedepunkterhöhung, welche das Wasser durch die Gegenwart der Seife erfährt, proportional ist.

¹ J. W. McBain u. T. R. Bolam: l. c.; Seifensieder-Ztg. **46**, 118 (1919).

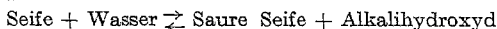
² Clibbens u. Francis: Journ. chem. Soc. London **101**, 2358 (1912); Francis u. Geake: ebenda **103**, 1722 (1913); Francis, Geake u. Roche: ebenda **107**, 1651 (1915).

³ McBain u. Salmon: Proceed. Roy. Soc., London, Serie A. **97**, 44 (1920); Journ. Amer. chem. Soc. l. c.; vgl. auch E. L. Lederer: l. c., S. 135f.

Nach dieser Methode werden die Temperaturen gemessen, bei denen sich Wasserdampf einmal über einer Seifenlösung, zum anderen aber über reinem Wasser mit sinkender Temperatur auf einer hochpolierten Silberfläche als Tau niederschlägt, bzw. bei welchen dieser Tau mit steigender Temperatur wieder verdunstet. Durch den Vergleich der osmotischen und Leitfähigkeitsmessungen erhielten McBain und Salmon ein Bild von der Konstitution bzw. der physikalisch-chemischen Struktur der Seifenlösungen, d. h. sie konnten angenähert den Gehalt an den verschiedenen Molekülarten in den Seifenlösungen errechnen. Weiterhin ergab sich, daß bei konzentrierten Lösungen der Seifen höherer Fettsäuren (etwa von C_{12} an aufwärts) die osmotische Wirksamkeit der Micellen, sowohl der nicht dissoziierten wie der Kolloid-ionen (Micell-ionen), gegenüber der Aktivität der Kalium- oder Natrium-ionen zu vernachlässigen ist; letztere sind als der einzige kristalloide Bestandteil konz. Seifenlösungen anzusehen.

Was die Konzentration an Kolloid anlangt, so wächst dieselbe mit fallender Temperatur beträchtlich, wobei man gleichzeitig auch eine zunehmende Hydratation des Kolloids anzunehmen hat.

Die geringen Hydrolysengrade der wässrigen Seifenlösungen widerlegen die Annahme von Kahlenberg und Schreiner¹, daß die Leitfähigkeit der Seifenlösungen im wesentlichen auf das freie Alkali zurückzuführen sei. Da die Siedepunkterhöhung von Seifenlösungen nicht größer ist, als den anwesenden Alkali-ionen allein entspricht, können gewöhnliche Palmitat-ionen nicht zugegen sein; McBain nimmt deshalb eine neue Art von elektrizitätsführenden, hochgeladenen Aggregaten (Micellen) an, deren Beweglichkeit mit derjenigen der wahren Ionen vergleichbar sei. Der Anstieg der Leitfähigkeit beim Verdünnen beruht auf Aufspaltung komplexer oder kolloider Ionenaggregate in einfache Palmitat-ionen. Durch Zusatz von freier Palmitinsäure zu Palmitatlösungen wird die Hydroxyionenkonzentration nur verhältnismäßig sehr wenig herabgesetzt, selbst bei Gegenwart von 1 Mol Palmitinsäure auf 1 Mol Alkalipalmitat bleibt die Lösung noch merklich alkalisch. „Saure Seife“ ist nach McBain und Taylor nicht eine nach konstanten Verhältnissen zusammengesetzte chemische Verbindung; die Existenz einer solchen sauren Verbindung ist zwar möglich, jedoch spielt die Sorption dabei eine so bedeutende Rolle, daß der sich abscheidende Bodenkörper fast jede beliebige Zusammensetzung annehmen kann. Im wesentlichen handelt es sich um feste Lösungen derart, daß bei allmählichem Zusatz von Palmitinsäure stets ein Gleichgewicht vom Typus



erhalten bleibt. Durch geringen Zusatz von freiem Natriumhydroxyd wird dagegen die Hydrolyse des Palmitats praktisch vollständig zurückgedrängt. Bei stärkeren NaOH-Zusätzen findet ein weiteres Verschwinden von freiem Alkali nicht mehr statt, weshalb eine Bildung „basischer“ Seifen, wie früher vermutet, wenigstens in merklichem Maße, nicht auftritt. Koagulationsfördernde Einflüsse (z. B. NaCl) erhöhen der Regel nach die Alkalität von Seifenlösungen, weil sie die Bildung undissoziierter „saurer“ Seife begünstigen.

Die Hydrolyse von Seifenlösungen wird vollständig, wenn eine Komponente der Lösung entzogen wird; so kann man die gesamte freie Palmitinsäure aus 1 g Natriumpalmitat gewinnen, wenn man eine Lösung in 400 g Wasser wiederholt mit heißem Toluol auszieht².

III. Hydrolyse alkoholischer Seifenlösungen.

(Unter Mitwirkung von W. Bachmann.)

Durch Zusatz von starkem Alkohol wird die Hydrolyse der Seife in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur aufgehoben; schon in 40 vol.-%igem

¹ Kahlenberg u. Schreiner: Ztschr. physikal. Chem. 27, 552 (1898).

² Krafft u. Wiglow: Ber. 28, 2566 (1895).

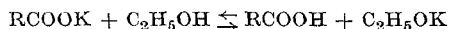
Äthylalkohol ist die Hydrolyse¹ titrimetrisch scheinbar nicht mehr nachweisbar; ein Zusatz von 15 % Amylalkohol soll die gleiche Wirkung haben.

Es sind aber beachtenswerte hydrolytische Abspaltungen freier Fettsäure bei 50 vol.-%igem Alkohol als Lösungsmittel bemerkbar², wenn man die neutralisierte Seifenlösung mit Benzin oder Benzol ausschüttelt, weil das Verteilungsverhältnis für die hydrolytisch abgespaltene Fettsäure zwischen Benzin und wässrigem Alkohol stets zugunsten der Lösungsmittel (Benzin, Benzol, Äther usw.) liegt. Es gehen dann noch merkliche, durch Titrierung nachweisbare Mengen freier Säure bzw. sauren Salzes in die Benzinlösung. Bei Verwendung von 80 vol.-%igem Alkohol ist hydrolytische Spaltung, wie gesagt, kaum noch nachweisbar.

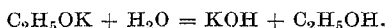
Wenn man also alkoholische Seifenlösungen für analytische Zwecke, z. B. zur Abscheidung unverseifbarer Öle, mit Benzin, Äther oder Benzol ausschüttelt oder überschüssiges Alkali in dunklen, in Benzol gelösten Ölen zwecks Bestimmung der Verseifungszahl zurücktitriert oder freie Fettsäure in konsistenten Fetten ermittelt, ist auf die erwähnten hydrolytischen Spaltungen der alkoholisch-wässrigen Seifenlösungen Rücksicht zu nehmen, da sonst erhebliche Analysenfehler entstehen können. Die beim Ausschütteln der Seifenlösung hydrolytisch abgespaltene Säuremenge nimmt mit der Menge des Benzins und der Häufigkeit des Ausschüttelns zu.

Die hydrolytische Spaltung nimmt mit steigendem Mol.-Gew. der Fettsäuren zu³, während Ölsäure sich als stärkere Säure erweist, d. h. geringere Hydrolyse als gesättigte Säuren zeigt. Zur Zurückdrängung der Hydrolyse genügen bei laurinsäurem Natrium 67 % Alkohol, bei myristinsäurem Natrium 75 % Alkohol, bei palmitinsäurem Natrium 84 %, bei stearinsäurem Natrium 95 % Alkohol.

Beim Kochen einer neutralen 95%ig alkoholischen phenolphthaleinhaltigen Seifenlösung findet aber noch starke Rötung statt⁴, was durch eine Alkoholyse der Seife zu erklären sein soll⁵. Holde hat diese Versuche unter Abschluß von Kohlensäure durch ein Natronkalkrohr bestätigt. Goldschmidt⁶ nimmt auch in diesem Fall Hydrolyse an; es soll sich zunächst ein Gleichgewicht nach dem Schema



bilden, bei dem aber wegen der großen Löslichkeit der Fettsäure in Alkohol die Gleichgewichtskonstante bald erreicht sein dürfte. Die alkalische Reaktion tritt dann sekundär ein durch Zersetzung des gebildeten Äthylats durch geringe Mengen Wasser:



Die Hydrolyse ist selbst bei hoher Alkoholkonzentration nicht von der Hand zu weisen (s. die oben angeführten Versuche von Holde und v. Schapringger), da die hydrolysenbegünstigende Wirkung der höheren Temperatur bekannt ist; so steigt z. B. die Dissoziation des Wassers beim Erwärmen von 0° bis 50° um das Siebenfache.

¹ Kanitz: Ber. **36**, 403 (1903); vgl. hierzu E. L. Lederer: Kolloidchemie der Seifen, S. 319.

² Holde: Ztschr. Elektrochem. **16**, 436 (1910); vgl. E. L. Lederer: l. c., S. 224.

³ v. Schapringger: Diss. Karlsruhe 1911.

⁴ R. Hirsch: Ber. **35**, 2874 (1902).

⁵ Schmatolla: ebenda **35**, 3905 (1902); Chem.-Ztg. **28**, 212 (1904).

⁶ Goldschmidt: ebenda **28**, 302 (1904).

IV. Wasch- und Desinfektionswirkung der Seifen¹.

(Unter Mitwirkung von W. Bachmann.)

Die Annahme, daß die Waschwirkung der Seifen in der Hauptsache auf das Vorhandensein des in wässriger Lösung hydrolytisch abgespaltenen Alkalis zurückzuführen ist, wurde durch die Untersuchungen McBains (s. o.) hinfällig, weil die festgestellte Konzentration des freien Alkalihydroxyds eine viel zu geringe ist, um in der verdünnten Lösung z. B. Neutralfett irgendwie verseifen zu können. Besitzt doch sogar nach Reyhler² selbst eine freie Säure, die Cetylsulfonsäure, Waschwirkung. Wichtig ist vielmehr die Fähigkeit der wässrigen Seifenlösungen, Fette oder Mineralöle zu emulgieren und dadurch von der Faser zu entfernen.

Seifen sind Stoffe von hoher Oberflächenaktivität. Sie selbst bzw. Bestandteile ihrer Lösungen, so namentlich die hydrolytisch abgespaltenen Fettsäuren oder „sauren“ Seifen haben das Bestreben, sich in den Oberflächen oder Grenzflächen anzureichern. Ihre Benetzungsfähigkeit ist außerordentlich groß. Vermöge derselben verdrängen sie jeden anderen Stoff von den Oberflächen, auf welchen er haftet. Dieses Prinzip der Adsorptionsverdrängung ist es neben der Fähigkeit der Seifen, in hohem Maße emulgierend zu wirken, welches die Waschwirkung erklärt. Alle anderen Theorien über die Reinigungswirkung der Seife dürften sich nicht halten können. Die Adsorptionsverdrängung hat Geppert³ als maßgebend für die Reinigungswirkung der Seifen hervorgehoben und auch durch Versuche sinnfällig gestützt. Die Adsorptionsverdrängung als wichtigster Faktor bei der Waschwirkung schließt aber keineswegs die Annahme aus, daß der durch die Seife von der Oberfläche abgedrängte Schmutz vermöge des starken Emulgierungsvermögens derselben entfernt und von anderen Teilen des Waschgutes abgehalten wird. Daneben können auch noch Wirkungen wie die Adsorptionskraft der (elektrisch geladenen) Kolloidmicellen gegenüber dem Schmutz den Waschvorgang unterstützen. Steht doch die reinigende Wirkung fein verteilter fester Stoffe durch adsorptive Bindung des Schmutzes außer Frage. Es sei hier nur erinnert an die zeitweise vielfach gebrauchten Tonwaschmittel.

J. W. McBain, R. S. Harborne und Millicent King⁴ ermitteln als Maßstab der Reinigungswirkung von Seifen die Menge fein verteilten Kohlenstoffs, den verschiedene Seifenlösungen durch Filtrierpapier führen (Spring). Die Methode liefert als Maß für die Reinigungswirkung der Lösungen die sog. „Kohlenstoffzahl“.

Die Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl durch Seifenlösung wurde experimentell bestimmt⁵ und bei $\frac{1}{300}$ -Lösungen ein Optimum der Emulgierungsfähigkeit festgestellt. Die Oberflächenspannung⁶ beträgt bei Seifenlösungen nur 40% von der des reinen Wassers.

Das Schäumen der Seifen⁷ beruht auf dem gleichzeitigen Vorhandensein „wassergelöster“ Seife neben freier Fettsäure oder „saurer“ Seife; es

¹ Vgl. über die zahlreichen Theorien der Waschwirkung vor allem E. L. Lederer: Kolloidchemie der Seifen, S. 370f.

² Reyhler: Kolloid-Ztschr. **12**, 277 (1913); **13**, 252 (1913).

³ J. Geppert: Ztschr. angew. Chem. **30**, 85 (1917); Dtsch. med. Wchschr. **44**, Nr. 51 (1918).

⁴ J. W. McBain, R. S. Harborne u. Millicent King: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **44**, 376, 389 (1924).

⁵ Donnan u. Potts: Kolloid-Ztschr. **7**, 208 (1910).

⁶ Plateau: Poggendorffs Ann. **141**, 44 (1870); Quincke: Ann. Physik. **35**, 592 (1888).

⁷ Stiepel: Seifensieder-Ztg. **35**, 331, 396, 420 (1908).

entstehen aus der Seifenlösung und der durch sie in feiner Verteilung gehaltenen freien Fettsäure vermöge deren Anreicherungsfähigkeit in den Grenzflächen dehnbare Membranen, die Luft umhüllen und so den Schaum bilden¹.

Kalialsalze der gesättigten Fettsäuren besitzen beträchtlichen Desinfektionswert², Salze ungesättigter Säuren kommen für diese Wirkung nicht in Betracht. Auf eine bloße Alkaliwirkung ist die Desinfektionskraft der Seifen jedenfalls nicht zurückzuführen, da sie viel stärker ist, als der Konzentration des freien Alkalis bzw. der OH-Ionenkonzentration allein entsprechen würde. Die Wasch- und Desinfektionswirkung der Seifen gehen nach Bechhold³ im Reagensglas parallel und beruhen auf den gleichen Ursachen: Umhüllung der Schmutzteilen und Bakterien mit einer Schicht hydrolytisch abgespaltener Fettsäure bzw. sauren fettsauren Alkalis.

Trotzdem es Seifen gibt, die im Reagensglas erhebliche Desinfektionswirkung zeigen, kann man die Hände durch solche Seifen nicht in genügend kurzer Zeit (10 min) desinfizieren. Die Keimzahl der Handoberfläche wird durch Waschen mit Seife scheinbar erhöht, und die kräftigsten Desinfektionsmittel werden als Zusätze zu Seifen der Haut gegenüber mehr oder weniger wirkungslos. Dies hat wiederum seinen Grund in der vorherrschenden Oberflächenaktivität der Seifen bzw. ihrer hydrolytischen Spaltungsprodukte (Fettsäure, saures fettsaures Alkali), die aus Grenzflächen jeden anderen Stoff, also auch die Desinfektionsmittel, verdrängen. Letztere erreichen demnach gar nicht das zu entkeimende Substrat, da sich dieses sofort mit den hydrolytischen Spaltungsprodukten der Seife umhüllt, die Hüllen aber ein Zudiffundieren der Desinfizienten stark behindern oder ganz unmöglich machen. Bei Salicylsäure enthaltenden Seifen rührt die ungenügende Desinfektionswirkung auch daher, daß die der Seife zugesetzte freie Salicylsäure sich mit der Seife fast quantitativ zu unwirksamem Alkalisalicylat und freier Fettsäure umsetzt.

V. Anforderungen.

Da für die praktische Prüfung des Washwertes trotz mannigfacher Bemühungen (s. S. 889) noch keine als zuverlässig anerkannten Methoden zur Verfügung stehen, so bewertet man bisher die Seifen in erster Linie nach ihrem Gehalt an Reinseife, der gewöhnlich als „Fettsäuregehalt“ (gemeint ist die an Alkali gebundene Fettsäuremenge) angegeben wird.

Ferner wird Wert auf Abwesenheit von Bestandteilen gelegt, welche für die Haut bzw. die zu waschenden Stoffe schädlich sind (freies Alkali) oder welche die Lagerbeständigkeit der Seife beeinträchtigen (unverseiftes Fett). Füllstoffe wie Kochsalz, Soda, Talkum, Mehl sind, wenn nicht schädlich, so doch mindestens wertlos und sollen daher in guten Seifen nicht enthalten sein. Auch Wasserglas gilt im allgemeinen als „Füllmittel“, ogleich es immerhin selbst eine gewisse Washwirkung besitzt⁴. Farbe und Geruch der in der Seife enthaltenen Fettsäuren (Abwesenheit von Tran oder Harz) werden ebenfalls zur Bewertung der Seife mit herangezogen.

Bezüglich der ausländischen, teils privaten, teils staatlich vorgeschriebenen Lieferbedingungen sei auf J. Davidsohn⁵ verwiesen. Tabelle 189 enthält die inländischen Vorschriften bzw. Lieferbedingungen:

¹ W. Spring: Kolloid-Ztschr. 4, 161 (1909); 6, 11, 109, 164 (1910).

² H. Reichenbach: Ztschr. Hyg. Infekt.-Krankh. 59, 296 (1908); Seifensieder-Ztg. 35, 617, 641 (1908).

³ Bechhold: Ztschr. Hyg. Infekt.-Krankh. 77, 436 (1914).

⁴ J. G. Vail: Chem. Metall. Eng.; durch Seifensieder-Ztg. 59, 508 (1932).

⁵ J. Davidsohn: Lehrbuch der Seifenfabrikation, S. 259—283. Berlin 1928.

Tabelle 189. Lieferbedingungen für Seifen.

	Bezeichnung der Seife	Fettsäure- gehalt ¹ mindestens %	Sonstige Anforderungen
	Deutsche Reichsbahn-Gesellschaft	60 vom Frischgewicht	a) Harz, Beschwerungsmittel, hautreizende Stoffe, freies Alkali, unverseiftes Fett abwesend; nicht übelriechend, nicht parfümiert. b) In Stücken von je 100 g mit Aufdruck „Frisch 100 g“ zu liefern.
dgl.	Trockenseife (pilierte Seife)	78 vom Frischgewicht	a) Wie bei Kernseife. b) In Stücken von je 75 g mit Aufdruck „Frisch 75 g“ zu liefern.
dgl.	Schmierseife (braune oder grüne Seife)	38	Harz, Tran oder andere übelriechende Stoffe, unverseiftes Fett, Füllstoffe (Kieselsäure, Wasserglas, Ton, Stärke), fremdartige ätzende Zusätze, Riechstoffe, Farbstoffe abwesend. Bei + 25° so fest, daß sie sich nicht zieht.
dgl.	Flüssige Seife	15	Harz, freies Alkali, unverseiftes Fett, Beschwerungsmittel abwesend. Mindestens 2% Glycerin. Parfümierung nur mit reinem chlorfreien Benzaldehyd. Kälteprüfung im U-Rohrapparat (s. S. 51): Nach Isttd. Abkühlung auf — 5° mindestens 10 mm Aufstieg in 1 min.
	Deutsches Arzneibuch 6. Aufl.	40	Reine Leinölkaliseseife, in 2 Teilen Wasser oder Alkohol (90,09—91,29 Vol.-%) klar oder fast klar löslich. Nicht über 0,14% freies Alkali, berechnet als KOH.
dgl.	Sapo kalinus venalis (Schmierseife)	40	Löslichkeit wie Sapo kalinus. Löst man 5 g Seife in 10 g heißem Wasser und versetzt nach dem Erkalten 1 Vol. der Lösung mit 1 Vol. Alkohol (90—91 vol.-%ig), so muß die Lösung klar bleiben, dgl. nach Zusatz von 2 Tropfen 25%iger HCl (Prüfung auf Stärke, Wasserglas, Harzseife).
dgl.	Sapo medicatus (Medizinische Seife)	— ²	Ausgesalzene Natronseife, aus gleichen Teilen Olivenöl und Schweineschmalz hergestellt; nicht über 0,20% freies Alkali, ber. als NaOH*; Schwermetallsalze abwesend.

¹ Einschließlich Harz, soweit Harzzusatz nicht ausdrücklich ausgeschlossen ist (z. B. bei der Deutschen Reichsbahn).

² Das D.A.B. enthält keine Vorschrift über den Fettsäuregehalt der medizinischen Seife; aus den Angaben über die Herstellung und Trocknung ist jedoch zu entnehmen, daß eine nahezu wasserfreie (pulverisierbare) Seife gemeint ist.

* Dieser offiziell zugelassene Gehalt an freiem Alkali ist nach Davidsohn: Lehrbuch der Seifenfabrikation, S. 692, für eine medizinische Seife zu hoch.

Prüfung der Seifen.

Fortsetzung der Tabelle 189 von S.

	Bezeichnung der Seife	Fettsäure- gehalt ¹ mindestens %	Sonstige Anforderungen
Wirtschafts- bund der Sei- fenindustrie, Eisenacher Beschluß 1925	Kernseife	60 ²	—
dgl.	Reine Schmierseife	38 ²	Hauptmenge der Fettsäuren soll an Kali gebunden sein.
dgl.	Gemahlene Kernseife (Kernseifen- pulver)	60 ²	Zusätze von Soda und Wasserglas sind unzulässig.
dgl.	Seifenpulver (handels- üblich)	5	Die als Zusätze verwendeten anorgani- schen Stoffe müssen in Wasser löslich sein und schwache Alkaliwirkung besitzen. Fettlösemittel sind zulässig.
Reichsaus- schuß für Liefer- bedingungen (RAL)	Reine Kernseife	60	Seife muß ausgesalzen sein.
dgl.	Reine Schmierseife	38	Hauptmenge der Fettsäuren an Kali gebunden.
dgl.	Seifenpulver	5	Fettsäuregehalt ist anzugeben.

Seit dem 1. 1. 1933 ist in Deutschland gesetzlich bestimmt, daß als „Kernseifen“ nur Seifen bezeichnet werden dürfen, die mindestens 60% Fettsäuren (einschl. Harz) enthalten und auf Unterlauge oder Leimnieder-
schlag hergestellt und rein (frei von Füllstoffen) sind.

VI. Prüfung der Seifen³.

(Unter Mitwirkung von J. Davidsohn und G. Weiss.)

1. Probenahme (Wizöff).

Aus Kugeln, Zylindern usw. sind schmale Sektoren, aus Riegeln und anderen länglichen Stücken dünne Keile herauszuschneiden. Soll nicht die durchschnittliche Zusammensetzung im Zeitpunkt der Analyse, sondern diejenige im schnittfrischen

¹ Siehe Fußn. 1, S. 868.

² Zusätze, die zur Verstärkung oder Verbesserung der Waschwirkung beitragen, werden nicht als Verunreinigung betrachtet, solange der Fettsäuregehalt nicht unter dem vorgeschriebenen Mindestwert von 60 bzw. 38% liegt.

³ Vgl. Deutsche Einheitsmethoden 1930 Wizöff: A. Grün: Analyse der Fette und Wachse, Bd. 1, S. 480f. 1925; W. Herbig: Öle und Fette in der Textilindustrie, 2. Aufl. 1929; J. Davidsohn: Seifenindustriekalender 1930; Schrauth: Die Seifenfabrikation, 1927; J. Davidsohn: Lehrbuch der Seifenfabrikation, 1928; Untersuchungsmethoden der Öle, Fette und Seifen, 1926.

Zustand ermittelt werden, so werden die trockneren Teile der äußeren Hälfte der Seife entfernt. Da die Seifenproben rasch austrocknen, müssen sie möglichst schnell zerkleinert und gewogen, sowie in Schliffflaschen aufbewahrt werden.

Von allen Proben muß vor der Analyse das Nettogewicht festgestellt werden. Die herausgeschnittenen Stücke sollen in zweckmäßiger Beziehung zur Größe des ganzen Seifenstückes stehen; je drei gleichschwere Stücke sollen für eine Analysenprobe ausreichen.

Bei den meist in Stücken von 125–250 g im Handel befindlichen Kernseifen, die ziemlich rasch austrocknen, ist zur vergleichenden Bewertung die Kenntnis des Fettsäuregehalts vom Frischgewicht der Seife wichtig. Hierzu wägt man für die Analyse ein ganzes Seifenstück ab, zerkleinert es, bestimmt den Fettsäuregehalt (s. S. 871) und rechnet ihn auf das bekannte Sollgewicht der frischen Seife um.

Schmierseifen und flüssige Seifen werden vor dem Probeziehen möglichst mit dem Spatel gut gemengt. Pulverförmige Waschmittel, die zuweilen nicht homogen sind (bei sauerstoffhaltigen Waschmitteln sitzt oft das sauerstoffabgebende Präparat nur an einer Stelle) müssen vor der Probenahme in ihrer Gesamtmenge sorgfältig durchgemischt werden.

2. Wasser und andere flüchtige Stoffe.

Der Wassergehalt kann durch Ermittlung des Gewichtsverlustes bei 105° oder durch Destillation mit Xylol od. dgl. bestimmt werden.

Bei dem ersten Verfahren werden außer Wasser auch andere bei 105° flüchtige Substanzen (Alkohol, Riechstoffe) entfernt. Stark saure oder alkalische Seifen gehen nach dieser Methode keine einwandfreien Resultate.

a) Gewichtsverlust bei 105° (Wizöff). 5 g Seife werden mit 15 g ausgeglühtem Sand (oder Bimsstein) zur Verhütung des Zusammenschmelzens gemengt, 1 h bei 60–70° getrocknet, mit dem mit der Schale gewogenen Glasstab zerdrückt und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz weitergetrocknet.

Ein Zusatz von Alkohol (25 ccm) vor dem Trocknen wird empfohlen¹; er soll das Zerdrücken erübrigen.

b) Schnellmethode². 2–4 g Seife und die drei- bis fünffache Menge auf 120° erhitztes Olein werden im GlühSchälchen mit fächelnder Flamme vorsichtig erwärmt, bis die Seife im Olein klar gelöst ist. Sie darf dabei nicht anbrennen. Füllmittel, die mit der Ölsäure reagieren können, vor allem Carbonat, wirken störend.

c) Verfahren von Marcusson (Wizöff). Falls andere flüchtige Stoffe außer Wasser (Terpentinöl, Benzin u. a.) zugegen sind, wird das Wasser nach dem Xylolverfahren ermittelt (s. S. 117), und zwar zweckmäßig unter Zusatz der gleichen Menge wasserfreier technischer Ölsäure.

An Stelle von Xylol kann man auch ein unter 170° siedendes Petroleumdestillat³, verwenden, jedoch ist nach Davidsohn⁴ und Schlenker⁵ Xylol vorzuziehen.

Bei alkoholhaltigen Seifen findet sich der größte Teil des Alkohols in der unter dem Xylol (Benzol, Petroleum) abgesetzten Wasserschicht; durch Bestimmung des spez. Gew. wird mit Hilfe der Tabelle 206, S. 980 der Alkoholgehalt und nach dessen Abzug der richtige Wassergehalt ermittelt (s. auch S. 401). Es empfiehlt sich, die Xylolschicht nochmals mit Wasser zu waschen.

Bei Seifen, die Benzin und andere Lösungsmittel enthalten, werden diese gemäß S. 886 bestimmt.

d) Durch Differenzanalyse läßt sich ebenfalls der Wassergehalt ermitteln; dies ist bei Anwesenheit von flüchtigen Zusatzstoffen (s. unter c) und von Silicaten empfehlenswert.

¹ Gladding: Chem.-Ztg. 7, 568 (1883).

² Fahrion: Ztschr. angew. Chem. 19, 385 (1906); von Grün als hinreichend genau ($\pm 0,5\%$) empfohlen, l. c.

³ A. Besson: Seifensieder-Ztg. 46, 32 (1919).

⁴ Davidsohn: Chem.-Ztg. 54, 934 (1930).

⁵ Schlenker: Seifensieder-Ztg. 58, 96 (1931).

3. Quantitative Bestimmung des Gesamtfettes.

Unter Gesamtfett (vielfach „Gesamtfettsäuren“ genannt) versteht man bei Seifen die Summe der fettartigen Bestandteile, nämlich Fett-, Oxy- und Harzsäuren, Neutralfett und fettartiges Unverseifbares.

Die Bestimmung des Gesamtfettes in der Seife erfordert in jedem Fall eine Zersetzung mit Mineralsäure zur Abscheidung der Fettsäuren.

Bei stark mit Ton, Stärke od. dgl. gefüllten Seifen kann die Gesamtfettbestimmung nur im alkoholischen Extrakt der Seife vorgenommen werden, weil Ton beim Ausäthern der mit Mineralsäure zersetzten Seife erhebliche Mengen Fettsäuren zurückhält. Man kocht 2 g Seife am Rückflußkühler 2—3mal mit je 30 ccm Alkohol aus und dekantiert die Lösung durch ein Filter; man kann auch einen Extraktionsapparat benutzen.

a) Goldschmidtsches Ausätherungs-Verfahren (Wizöff).

Man löst 3—5 g Seife in heißem Wasser, zersetzt die Lösung nach Überführung in einen Scheidetrichter mit überschüssiger Mineralsäure¹ (Prüfung mit Methylorange) und schüttelt die abgeschiedene Fettsäure (einschl. des Unverseifbaren) erschöpfend mit Äther aus. Der Ätherauszug wird nach S. 726 weiterbehandelt. Für exakte Untersuchungen ist der Korrekturwert für die wasserlöslichen Fettsäuren zu bestimmen (s. u.).

b) Neutralisationsmethoden (gleichfalls Ausätherungsverfahren). Bei diesen werden die infolge der Leichtflüchtigkeit der Cocos- und Palmkernfettsäuren entstehenden Fehler vermieden; zugleich wird der Wert des gebundenen Alkalis als Äquivalent der Gesamtfettsäuren bestimmt (siehe S. 877).

Die nach a) erhaltene ätherische Gesamtfettlösung, welche nicht getrocknet zu sein braucht, wird nach dem Abtreiben der halben Äthermenge und Zusatz von 50 ccm neutralem 96%igem Alkohol mit alkoholischer 0,5-n KOH titriert (Phenolphthalein).

Aus dem Titrationsergebnis (a ccm) und den in einer Vorprobe zur Neutralisation einer kleinen Menge c (etwa 2 g) des nach a) abgeschiedenen Gesamtfettes verbrauchten b ccm KOH berechnet sich der Gesamtfettgehalt als der Quotient beider Alkalimengen. Dieses Verfahren² ist für schnelle Betriebskontrollen, namentlich bei mehreren gleichen Fettansätzen, empfehlenswert.

Berechnung: b ccm KOH neutralisieren c g, demnach a ccm $a \cdot c/b$ g Gesamtfettsäuren.

Für genauere Anforderungen soll man nach Hefelmann und Steiner³ den Alkohol abdestillieren, die Seifenlösung in einem mit Glasstäbchen gewogenen Becherglase auf dem Wasserbade eindampfen und den Rückstand nach mehrmaligem Aufnehmen mit Wasser schließlich bei 100° trocknen. Aus der Menge (K) der Kaliseife und den verbrauchten Kubikzentimetern 0,5-n KOH (l) ergibt sich der Gesamtfettgehalt zu $K - 0,01905 \cdot l$.

¹ Nach den Wizöff-Methoden wird die Zersetzung der Seife mit Salzsäure vorgenommen, mit Schwefelsäure nur, wenn das Sauerwasser zur Glycerinbestimmung verwendet werden soll; falls die Bestimmung des Gesamtalkalis angeschlossen werden soll, wird die Menge der Mineralsäure aus der Bürette in abgemessener Menge zugegeben.

² F. Goldschmidt: Seifenfabrikant 24, 201 (1904); 40, 407 (1920), bezeichnet seine unter a) angeführte Methode als ausreichend und stellt die maßanalytische zurück.

³ Hefelmann u. Steiner: Ztschr. öffentl. Chem. 4, 393 (1898); s. auch Fendler u. Frank: Ztschr. angew. Chem. 22, 255 (1909). Nach W. Prager u. O. Berth: Seifensieder-Ztg. 58, 184 (1931), liefert aber dieses Verfahren infolge eines unvermeidlichen Carbonatgehalts der zur Titration benutzten Lauge durchweg zu hohe Werte, ist also weniger genau als das einfache Ausätherungsverfahren.

c) Korrektur für wasserlösliche Fettsäuren¹. Bei der Bestimmung des Gesamtfettes geht, wenn Cocos- oder Palmkernfettseifen vorliegen, selbst bei der Äthermethode ein Teil der wasserlöslichen Säuren in das Sauerwasser. Während er bei der gewöhnlichen Analyse nicht ins Gewicht fällt², wird er für exaktere Bestimmungen zur Korrektion des Gesamtfettes und Gesamtalkalis folgendermaßen ermittelt:

Das Sauerwasser wird mit 1,0-n Lauge neutralisiert, zur Trockne verdampft und der Rückstand im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Dann wird er 4mal mit je 30 ccm kochendem absolutem Alkohol ausgezogen; die filtrierten Lösungen geben, eingedampft, die etwa vorhandenen fettsauren Alkalisalze, die bei 105° getrocknet, zur Kontrolle gewogen und nach der Veraschung in wässriger Lösung mit 0,1-n H₂SO₄ titriert werden (Methylorange). Die verbrauchte Menge H₂SO₄ wird auf Fettsäure vom mittleren Mol.-Gew. 170 umgerechnet (S. 756).

Die Gegenwart von Glycerin, das ebenfalls durch Alkohol extrahiert wird, verhindert die Trocknung und Wägung der Alkaliseifen. Man begnügt sich in diesem Falle mit der Titration des Alkalis der Asche und rechnet wie oben auf Fettsäure um.

d) Volumetrisch-gravimetrische Ausätherungsmethoden.

Diese geben, ohne Anspruch auf größere Genauigkeit, für die Fabrikpraxis, in der sie vielfach benutzt werden, brauchbare Werte. Sie beruhen auf der Zersetzung der Seifenlösung und Ausätherung in graduerten Gefäßen und der gravimetrischen Bestimmung der Fettsäuren in einem aliquoten Teile des Ätherauszuges (Apparate von Huggenberg³, Stadlinger und Huggenberg⁴, Lüring⁵, sowie Röhrig⁶).

e) Kuchenmethode.

In eine mit Glasstab und etwa 5—10 g Paraffin oder Ceresin gewogene Schale gibt man 5 g Seife und erwärmt mit destilliertem Wasser auf dem Wasserbade, bis die Seife gelöst ist und die Fettsäuren sich nach dem Ansäuern mit 10—20 ccm 10%iger Salzsäure klar abgeschieden haben. Nach dem völligen langsamen Erkalten hebt man mit dem Glasstab den Fettkuchen hoch, gießt das Wasser ab, schmilzt den Kuchen abermals mit Wasser auf und läßt wieder erkalten, wodurch er vollständig mineral säurefrei wird. Man hebt den Kuchen hoch, gießt das Wasser ab und erwärmt die Schale mit dem Kuchen auf dem Wasserbade unter Zusatz von Alkohol so lange, bis alles Wasser verdampft ist. Hierauf wird gewogen.

Bei Anwesenheit wasserlöslicher Fettsäuren oder unlöslicher bzw. beim Zersetzen mit Mineralsäure unlöslich werdender Füllstoffe (Kieselsäure aus Wasserglas) ist das Verfahren unbrauchbar, ebenso dann, wenn die abgeschiedenen Fettsäuren weiter untersucht werden sollen.

f) Freie Fettsäuren finden sich in den gewöhnlich mit weniger als der berechneten Menge Lauge hergestellten kalterührten Cocosseifen und anderen überfetteten oder zu schwach abgerichteten Seifen infolge spontaner Zersetzung des Fettüberschusses, ferner in ranzigen Seifen und in den sog. sauren Seifen⁷, die Ricinusöl im Fettansatz (meist Talg) und zur Erhöhung der Schaumkraft 2—5 % Ricinusölsäure enthalten. Man bestimmt sie nur bei negativem Ausfall der Alkalitätsprobe.

¹ Vgl. Herbig: l. c., S. 182.

² Vgl. auch Großfeld: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 44, 486 (1924).

³ Huggenberg: Ztschr. öffentl. Chem. 4, 163 (1898).

⁴ Stadlinger u. Huggenberg: Seifenfabrikant 32, 653 (1912); Besson: Chem.-Ztg. 38, 645, 686 (1914).

⁵ Lüring: Seifensieder-Ztg. 33, 509 (1906).

⁶ Röhrig: Ztschr. angew. Chem. 23, 2162 (1910).

⁷ W. Schrauth: Seifensieder-Ztg. 41, 991 (1914); Steffan: ebenda 42, 24 (15)

(Wizöff-Methode.) 10 g Seife werden in neutralem, mindestens 60% igem Alkohol gelöst und mit 0,1-n alkoholischer Kalilauge titriert (Phenolphthalein). Der Alkaliverbrauch wird auf Prozent Ölsäure umgerechnet.

4. Untersuchung des Gesamtfettes.

Die nähere Identifizierung des Gesamtfettes erstreckt sich auf die Prüfung der Fettgrundlage sowie auf die Einzelbestimmung der Fett-, Oxy- und Harzsäuren, des unverseiften Neutralfettes und Unverseifbaren.

a) Unverseiftes Fett und Unverseifbares¹ (Wizöff). 20 g gut zerkleinerte Seife werden in einer Mischung von 80 ccm Alkohol und 70 ccm Wasser gelöst, welches vorher in der Kälte mit 1 g NaHCO_3 versetzt wurde. Dieses soll etwa vorhandene freie Fettsäuren oder freies Alkali sofort neutralisieren und hierdurch im letzteren Falle eine evtl. Nachverseifung von Neutralfett verhindern. Nach dem Abkühlen der Seifenlösung auf etwa 20° schüttelt man sie 3mal mit je 70 ccm Petroläther aus. Die vereinigten petrolätherischen Lösungen werden zur Abscheidung etwa aufgenommenen Seife einige Zeit stehen gelassen. Bei erheblicher Seifenabscheidung wird die Lösung in einen anderen Scheidetrichter filtriert, in den vorher je 15 ccm 0,1-n Sodalösung und Alkohol gefüllt wurden. Die petrolätherische Lösung wird mit der Sodalösung durchgeschüttelt und dreimal mit je 30 ccm 50% igem Alkohol nachgewaschen. Der eingedampfte Rückstand des Petrolätherauszuges (unverseiftes Neutralfett + fettartiges Unverseifbares) wird gewogen, mit überschüssiger 0,5-n alkoholischer KOH verseift und abermals mit Petroläther ausgeschüttelt.

Die Differenz zwischen dem so erhaltenen Unverseifbaren und der Summe Neutralfett + Unverseifbares ergibt den Gehalt an unverseiftem Neutralfett.

Wachsalkohole (z. B. Wollfettalkohole) in Lanolinseifen erschweren manchmal die Ausschüttelung des Unverseifbaren durch hartnäckige Emulsionsbildungen². Man bestimmt dann das Unverseifbare durch Überführung der Alkaliseife (etwa 10 g) in unlösliche Kalkseife und Extraktion der letzteren mit Aceton nach S. 964.

Zur Feststellung der tierischen oder pflanzlichen Herkunft des Fettes ist in den Fällen, in denen die Kennzahlen der Fettsäuren keine sicheren Schlüsse zulassen, Abscheidung der höheren Alkohole (Cholesterin bzw. Phytosterin) mittels Digitonin und Prüfung des Schmelzpunktes der Acetate nach S. 730 erforderlich.

b) Fett- und Oxysäuren. Aus der vom 1. Petrolätherauszug gemäß a) abgeschiedenen Seifenlösung werden die Fettsäuren durch Mineralsäure abgeschieden und die petrolätherunlöslichen Oxysäuren von den normalen petrolätherlöslichen Fettsäuren getrennt (s. S. 729); die letzteren werden zur Feststellung des Fettansatzes näher untersucht (s. S. 875f.).

c) Harz erkennt man qualitativ in dem Gesamtfett oder unmittelbar in der Seife durch die Morawskische Harzreaktion (s. S. 330). Diese kann auch bei Fettsäuren von Seifen aus grünen Sulfurölen auftreten³, ohne daß Harz vorliegt, weshalb in solchen Fällen das Harz quantitativ zu bestimmen ist.

Die quantitativen Methoden, welche nur auf einmaliger Veresterung der Fettsäuren und Abscheidung der unverestert bleibenden Harzsäuren beruhen⁴, sind mit wesentlichen Fehlerquellen behaftet, da sich stets ein Teil der Fettsäuren, besonders der Oxysäuren, nicht verestert. Auch die zweimalige Veresterung behebt diesen Mangel nicht vollständig⁵. Die

¹ vgl. O. Schütte: Seifensieder-Ztg. 56, 245 (1929).

² W. Herbig: Dinglers polytechn. Journ. 297, Heft 6 (1895).

³ A. Besson: Seifenfabrikant 31, 202 (1911); vgl. auch S. 859, Fußn. 1.

⁴ Twitchell: Journ. chem. Soc. London 59, 804 (1891); H. Wolff: Farben-Ztg. 16, 323 (1910); H. Wolff u. E. Scholze: Chem.-Ztg. 38, 369, 382, 430 (1914); Fahrion: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 18, 239 (1911).

⁵ Fahrion: Farben-Ztg. 18, 1227 (1911/12).

genauesten Ergebnisse liefert das kombinierte Verfahren¹, bei dem sich an die Twitchellsche Veresterung des Harz-Fettsäuregemisches die Überführung der unveresterten Säuren in die Silbersalze anschließt. Diese werden nach Gladding² durch Behandlung mit Äther-Alkohol (4:1) in lösliches harzsaures und unlösliches fettsaures Silber zerlegt. Das Verfahren wird aber trotz seiner größeren Genauigkeit wegen der umständlichen Arbeitsweise wenig benutzt. Näheres s. 6. Aufl. dieses Buches, S. 683.

Harzbestimmung nach Wolff und Scholze³ durch Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure⁴ (Wizöff).

α) Einmalige Veresterung (titrimetrisch für schnelle Betriebskontrollen usw.).

2–5 g Substanz werden in 10–20 ccm absolutem Methyl- oder Äthylalkohol⁵ gelöst und mit 5–10 ccm einer Mischung von 1 Vol. H_2SO_4 und 4 Vol. Methyl- bzw. Äthylalkohol 2 min am Rückflußkühler gekocht. Nach Zusatz der 5–10fachen Menge 7–10%iger Kochsalzlösung wird mit Äther ausgeschüttelt, die wässrige Schicht abgelassen und noch 2–3mal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Kochsalzlösung mineralsäurefrei gewaschen und nach Zusatz von Alkohol mit 0,5-n alkoholischer KOH titriert. Aus der Anzahl a ccm Lauge und der Substanzmenge m läßt sich der angenäherte Harzsäuregehalt zu $(a \cdot 17,76/m) - 1,5$ berechnen, wenn 160 als mittlere Säurezahl der Harzsäuren und 1,5% als Korrektur für unveresterte Fettsäuren angenommen wird.

Der gefundene Harzsäuregehalt wird durch Multiplikation mit 1,07 auf Kolophonium umgerechnet.

β) Nachveresterung (gravimetrische Bestimmung für genauere Anforderungen).

Nach Zugabe von noch 1–2 ccm alkoholischer KOH wird die ätherische Lösung von Versuch α, welche die veresterten Fettsäuren enthält, mit Wasser mehrmals gewaschen; Waschwasser und Seifenlösung, welche die unveresterten Harz- und Fettsäuren als Kalisalze enthält, werden auf ein kleines Volumen eingedampft, angesäuert und nach Zufügen der gleichen Menge konz. Kochsalzlösung 2–3mal mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft, der Eindampfungsrückstand nach dem Erkalten in 10 ccm absolutem Alkohol oder Methanol gelöst und auf Zusatz von 5 ccm einer Mischung von 1 Vol. H_2SO_4 und 4 Vol. Alkohol oder Methanol 2 min wie oben verestert. Nach Zusatz der 7–10fachen Menge 10%iger Kochsalzlösung wird 2–3mal ausgeäthert. Die Ätherauszüge wäscht man nach Neutralisation mit alkoholischer KOH mehrfach mit Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind. Den vereinigten wässrig-alkoholischen Extrakten werden nach Verjagen des Alkohols, Ansäuern und Kochsalzzusatz die Harzsäuren durch mehrfaches Ausäthern entzogen und die vereinigten Ätherauszüge nach zweimaligem Waschen mit verdünnter Kochsalzlösung und Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat eingedampft.

d) Naphthensäuren. In Rußland kommen mit Alkalisalzen der Naphthensäuren versetzte Seifen in den Handel. Falls nicht schon der Geruch die Naphthensäuren verrät, können zum Nachweis die S. 438 f. beschriebenen, allerdings nicht immer zuverlässigen Reaktionen herangezogen werden.

¹ Holde u. Marcusson: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 20, 46 (1902).

² Williams: Analyst 15, 169 (1890).

³ Wolff u. Scholze: l. c.; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 31, 87 (1924).

⁴ In den englischen Methoden des Government Department Specifications for General Stores wird nach McNicol die Veresterung mit einer Lösung von 0,040 g Naphthalin-β-sulfosäure in 11 trockenem Methylalkohol (20 ccm für 2 g des Fett-Harzgemisches) vorgenommen.

⁵ Nach Wolff (Privatmitt.) ist Methylalkohol wegen größerer Vollständigkeit der Veresterung vorzuziehen.

5. Ermittlung des Fettansatzes.

Durch Untersuchung der aus einer Seife abgeschiedenen Fettsäuren läßt sich bis zu einem gewissen Grade die Art, zum Teil auch die Menge der zur Herstellung der Seife verwendeten Fettstoffe feststellen, wodurch die Kontrolle des Preises und die Nachahmung einer Seife ermöglicht werden.

Qualitativ nachweisbar sind alle diejenigen Bestandteile, für welche charakteristische Farben- oder dgl. Reaktionen bekannt sind, soweit diese Reaktionen von den abgeschiedenen Fettsäuren (einschließlich der in der Seife verbliebenen unverseifbaren Bestandteile) gegeben werden, also Harz, Tran, Leinöl, Erdnußöl, Rüböl, Hartfett usw. (vgl. S. 733f.). An den Kennzahlen (Säure-, Jodzahl, Schmelzpunkt, Acetylzahl, Reichert-Meißl-, Polenske-Zahl) können manche weiteren Bestandteile (Stearin, Ricinusöl, Cocosfett) erkannt werden.

Z. B. deutet eine Säurezahl der abgeschiedenen Fettsäuren über 200 auf Gegenwart von Leimfett (Cocosfett, Palmkernfett), Säurezahl wesentlich unter 195 dagegen auf Anwesenheit von Harz, Neutralfett oder unverseifbaren Stoffen. (Wenn, wie oft, Harz und Leimfett gleichzeitig anwesend sind, können ihre Einflüsse auf die Säurezahl sich natürlich kompensieren.)

Quantitativ feststellbar ist der Harzgehalt (s. 4c), annähernd quantitativ das Verhältnis von Kernfett zu Leimfett, welches für den Seifensieder von besonderem Interesse ist.

Nach Entfernung von Harz, Neutralfett und Unverseifbarem¹ berechnet sich der Gehalt der reinen Fettsäuren an Kern- und Leimfettsäuren aus der Verseifungszahl² folgendermaßen: Ist die mittlere Verseifungszahl der Kernfettsäuren VZ_K , diejenige der Leimfettsäuren VZ_L , die gefundene = VZ , so wird der Prozentgehalt an ersteren $K = 100 (VZ_L - VZ) / (VZ_L - VZ_K)$, an letzteren $L = 100 (VZ - VZ_K) / (VZ_L - VZ_K)$. Die entsprechenden Neutralfettmengen betragen rund 1,046 K und 1,058 L .

Nach den Wizöff-Vorschriften ist $VZ_K = 200$, $VZ_L = 250$ zu setzen, so daß $K = 500 - 2 VZ$, $L = 2 VZ - 400$ wird.

M. Kristen³ hält aber den Wert 250 für VZ_L für zu niedrig und schlägt dafür die Werte 260—265 vor. Zwar ist zu beachten, daß in Kernseifen (für welche hauptsächlich diese Berechnung in Frage kommt) die schwer aussalzbaren Seifen der niedrigstmolekularen Leimfettsäuren (Capron- und Caprylsäure) teilweise fehlen, so daß die Verseifungszahl der in der Seife wirklich vorhandenen Leimfettsäuren niedriger anzusetzen ist als diejenige der gesamten Leimfettsäuren, jedoch ist diese Differenz nicht sehr bedeutend. Z. B. fand Kristen bei einer speziell für diese Untersuchungen hergestellten reinen Cocoskernseife statt der ursprünglichen Verseifungszahl der Fettsäuren 272,2 nach 2maligem Aussalzen für die aus dem Kern abgeschiedenen Fettsäuren noch VZ 269,8 gegenüber VZ 496 für die (aber nur in sehr kleiner Menge) aus der Unterlauge abgeschiedenen Fettsäuren.

Eine etwas größere Rolle dürfte die fraktionierte Aussalzung spielen, wenn man versucht, die Cocos- bzw. Palmkernfettmenge — in an sich genauerer Weise — durch Bestimmung der Reichert-Meißl-Zahl und Polenske-Zahl (S. 758) oder

¹ Für die untenstehende Berechnung des Kern- und Leimfettgehaltes können nach W. Prager: Seifensieder-Ztg. 59, 717 (1932), bis zu 0,3% Unverseifbares und bis fast 3% unverseiftes Neutralfett unberücksichtigt bleiben, ohne daß die Ergebnisse fehlerhaft werden.

² Statt der Säurezahl wird mit Rücksicht auf die Anhydrierung usw. (s. S. 757) der Säuren ihre Verseifungszahl eingesetzt.

³ M. Kristen: Ztschr. angew. Chem. 44, 479 (1931).

der A- und B-Zahl zu ermitteln¹, da in diesen Fällen das teilweise Fehlen gerade der charakteristischen niederen Fettsäuren die Berechnung unsicher machen muß.

Zur Beurteilung der Art der Kernfette berechnet man nach annähernder Bestimmung von K und L die Jodzahl der Kernfettsäuren (JZ_K) aus derjenigen der (von Harz usw. befreiten) Gesamtfettsäuren (JZ), indem man die Jodzahl der Leimfettsäuren mit 10 annimmt, nach der Formel

$$JZ_K = (100 JZ - 10 L)/K.$$

Ferner kann man aus den Gesamtfettsäuren die festen Säuren nach Twitchell (S. 701) abscheiden und ihren Titer bestimmen (S. 746), wodurch man einen Anhalt für die Menge der festen Kernfettsäuren erhält. Bei den vielen möglichen Fettkombinationen lassen sich jedoch aus diesen Kennzahlen nur unter gleichzeitiger Berücksichtigung aller übrigen Eigenschaften der Seife (Aussehen, Härte, Geruch, Lagerbeständigkeit usw.) sowie der Preise bei genügender Erfahrung einigermaßen richtige Schlüsse auf die qualitative und quantitative Zusammensetzung des Fettsatzes ziehen.

An einzelnen Fetten kann man z. B. Leinöl aus der Hexabromidzahl (S. 777) der aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren (bei Abwesenheit von Tran) annähernd quantitativ bestimmen, ferner Erdnußöl aus der Menge der nach S. 733 abgeschiedenen „Arachinsäure“ (nur bei Abwesenheit von gehärtetem Tran oder Rüböl) und Ricinusöl aus der OH-Zahl (S. 781).

Zur Ermittlung der Überfettungsmittel (hauptsächlich Lanolin, Wollfettalkohole, Vaseline od. dgl., auch Ricinusölfettsäuren oder Stearin, s. S. 856) sind die unverseifbaren bzw. unverseiften Bestandteile näher zu untersuchen (s. 4a).

6. Ranzige Seifen.

Bei ungeeigneter Zusammensetzung oder Lagerung können die Seifen ebenso wie die Fette selbst „ranzig“ werden, und zwar 1. durch Oxydation ungesättigter Säuren (bzw. ihrer Seifen), die sich durch Verfärbung der Seife, Schwund der Parfümierung und Auftreten eines „Oxydationsgeruches“ äußert, 2. durch Zerstörung der Parfümstoffe infolge Oxydation oder Alkaliwirkung, welche die gleichen Folgen hat, 3. bei Seifen (z. B. kaltgerührten), die unverseiftes Cocosfett — besonders solches geringer Qualität — enthalten, durch Nachspaltung unter Bildung unangenehm riechender niederer freier Säuren oder Ketone (s. S. 652). Die Oxydation der ungesättigten Säuren und des Parfüms wird nach A. Grün und F. Wittka durch Spuren Cu oder Fe katalytisch stark beschleunigt².

Zur Feststellung der Ursachen der Ranzigkeit prüft man nach den genannten Autoren die Seife³ auf unverseiftes Fett, freie Fettsäuren, Harz, Harzfett, Metallkatalysatoren, ferner untersucht man, soweit die Prüfung im Herstellungsbetrieb der Seife vorgenommen wird, die Qualität der Rohstoffe, besonders der stark ungesättigten Öle. Soweit nicht Metallkatalysatoren festgestellt werden, läßt sich die genaue Ursache der Ranzigkeit in der Regel nicht durch Untersuchung der schon ranzigen Seife, sondern nur durch gründliche Überprüfung des Betriebes selbst ermitteln.

¹ Da nicht Neutralfette, sondern freie Fettsäuren oder Seifen vorliegen, sind für diese Bestimmungen nicht 5 bzw. 20 g, sondern die entsprechenden Mengen Fettsäuren (das 0,94fache) oder Seifen anzuwenden. Fryer: Journ. Soc. chem. Ind. 37 T, 262 (1918); Arnold: Seifensieder-Ztg. 47, 571 (1920); Jungkunz: ebenda 47, 949 (1920).

² F. Wittka: ebenda 54, 909 (1927).

³ F. Wittka: ebenda 57, 779 (1930); 58, 3, 579 (1931).

7. Berechnung der Ausbeute einer Seife

für die Betriebskontrolle auf Grund des Fettsäuregehaltes der Seife¹.

Die Menge Seife, welche man aus 100 kg Fettansatz erhält, die sog. Ausbeute (A) der Seife, läßt sich aus dem ermittelten Fettsäuregehalt (einschließlich Harzsäuren) des Fettansatzes (F_a) und dem der Seife (F_s) berechnen:

$$A =$$

Ein Gehalt an Oxyssäuren in einem Fettansatz ist dann von dem Fettsäuregehalt F_a abzuziehen, wenn das Fett zu Kernseife verarbeitet wird, weil die Alkaliseifen dieser Säuren schwer aussalzbar sind².

Bei kalkseifenhaltigen, mit Benzin od. dgl. extrahierten Knochenfetten ist als Kalkseife gebundene Fettsäure ebenfalls von den Gesamtfettsäuren F_a abzusetzen, wenn das Fett nicht vor der Verarbeitung zur Zerstörung der Kalkseife mit Mineralsäure behandelt wird.

8. Gesamtalkali.

Unter „Gesamtalkali“ versteht man in der Seifenanalyse vereinbarungsgemäß die Summe des freien und an Fettsäuren sowie andere schwache Säuren (CO_2 , SiO_2 , H_3BO_3) zu alkalisch reagierenden Salzen gebundenen Alkalis.

5—10 g Seife werden in wässriger Lösung unter Methylorangezusatz mit 0,5-n HCl bis zur Rotfärbung titriert. Aus dem Verbrauch an HCl wird das Gesamtalkali berechnet, bei harten Seifen in der Regel als Na_2O , bei weichen als K_2O . 1 cem 0,5-n HCl entspricht 0,0155 g Na_2O oder 0,0235 g K_2O (Wizöff).

Hat man gemäß S. 871 bereits die Gesamtfettsäuren mit einer gemessenen Menge überschüssiger Mineralsäure, z. B. 0,5-n HCl, abgeschieden und den Überschuß bei Gegenwart von Methylorange zurücktitriert, so erübrigt sich vorstehende nochmalige Ermittlung der zum Binden der Gesamtalkalimenge benötigten Menge HCl, und man berechnet in diesem Fall die Menge des Gesamtalkalis wie folgt:

Beispiel: 5,1021 g Seife mit 100,0 cem 0,5-n HCl zersetzt,

zurücktitriert 29,5 „ 0,5-n HCl,

zum Binden des Alkalis 70,5 cem 0,5-n HCl benötigt.

$$\text{Mithin Gesamtalkali} = \frac{70,5 \cdot 0,0155 \text{ (bei Kaliseifen } 0,0235) \cdot 100}{5,1021} = 21,42\% ;$$

ber. als Na_2O (bzw. 32,47% K_2O).

Durch Titration der Asche der Seife mit 0,5-n HCl läßt sich das Gesamtalkali ebenfalls leicht bestimmen.

9. An Fettsäure bzw. Harzsäure gebundenes Alkali.

Diese Alkalimenge ergibt sich bei der Titration der Gesamtfettsäuren, die gemäß S. 871 nach der Ausätherungsmethode aus einer gewogenen Seifenmenge erhalten wurden, mit 0,5-n alkoholischer KOH. Abzuziehen ist von dieser Alkalimenge, die bei harten Riegelseifen und Seifenpulvern als Na_2O , bei Schmierseifen als K_2O berechnet wird, die auf etwa im freien Zustand vorhanden gewesene

¹ Davidsohn: Seifensieder-Ztg. **49**, 813 (1922). Ausführliches s. auch Davidsohn: Lehrbuch der Seifenfabrikation, S. 367f.

² Davidsohn: Seifensieder-Ztg. **43**, 165, 189 (1916); C. Stiepel: ebenda **44**, 616 (1917); Fahrion: ebenda **41**, 1150 (1914); **44**, 667 (1917); J. Grosser: ebenda **49**, 635 (1922); vgl. auch S. 854.

Fettsäuren entfallende Alkalimenge. Wegen der Möglichkeit der Anhydrid- bzw. Lactonbildung der abgeschiedenen Fettsäuren empfiehlt es sich, diese mit einem Überschuß von alkoholischem KOH zu verseifen und den Überschuß mit HCl zurückzutitrieren (wie bei Bestimmung der Verseifungszahl).

Beispiel: Zur Verseifung der isolierten, vorher gebunden gewesenen Fettsäuren von 6,3745 g Seife wurden 30,05 ccm 0,5-n Lauge verbraucht.

$$\text{Mithin } \frac{30,05 \cdot 0,0155 \cdot 100}{6,3745} = 7,31 \% \text{ Na}_2\text{O}.$$

Das gebundene Alkali wird auch öfter als (Na—1) bzw. (K—1) berechnet, also 1 ccm 0,5-n Lauge = 0,011 g (Na—1) bzw. 0,019 g (K—1).

10. Freies Alkali.

Ein merklicher Gehalt an freiem Ätzkalki in Toiletteseifen, Hausseifen und Waschseifen für Wolle und Seide gilt als schädlich, da freies Alkali tierische Fasern bzw. die menschliche Haut angreift. Bei der Festsetzung der zulässigen Höchstgrenze für den Alkaligehalt ist aber zu berücksichtigen, daß für die Alkaliwirkung einer Waschseife nicht ihr absoluter, titrimetrisch bestimmbarer Gehalt an freiem Alkali, sondern die sog. „aktuelle Alkalität“ (OH-Ionenkonzentration¹) ihrer verdünnten wässrigen Lösung, wie sie in Wäschereien praktisch verwendet wird, maßgebend ist. Da nun jede gewöhnliche, titrimetrisch neutrale Alkaliseife in wässriger Lösung infolge hydrolytischer Spaltung (vgl. S. 863) alkalische Reaktion zeigt ($p_H > 8$), so kann sich die Anwesenheit zusätzlichen „freien“ Alkalis nur in einer Erhöhung der bereits vorhandenen Alkalität auswirken. Der Grad der hydrolytischen Spaltung hängt aber außer von Temperatur und Konzentration der Seifenlösung auch von der Art der als Seifen vorliegenden Fettsäuren ab; daher zeigen verschiedene neutrale Seifen in wässriger Lösung unter gleichen Bedingungen verschieden starke Alkalität, und die Erhöhung der Alkalität einer Seifenlösung durch Zusatz von überschüssigem Alkali kann unter Umständen kleiner sein als die Differenz zwischen den Alkalitäten von Lösungen verschiedener „neutraler“ Seifen oder von verschiedenen konzentrierten Lösungen der gleichen neutralen Seife. Z. B. war eine 0,05-n (etwa 1,4 %ige) Natriumpalmitatlösung, die 1 Mol.-% = 0,14 Gew.-% freies NaOH (berechnet auf die Seifenmenge) enthielt, etwas weniger alkalisch als eine doppelt so starke Lösung des neutralen Natriumpalmitats ohne Zusatz von überschüssigem Alkali².

Neuere Vergleichsmessungen verschiedener wässriger 0,25 %iger Na- und K-Seifenlösungen (von stöchiometrisch neutralen Seifen sowie nach Zusatz von verschiedenen Mengen freiem Alkali) bei 90° ließen diese Unterschiede noch deutlicher hervortreten³. Z. B. zeigten „neutrales“ Na-Stearat p_H 9,20, neutrales Palmitat p_H 8,85, neutrale Sojaölseife 8,75 und neutrale Cocosseife 8,65. Zusätze von 0,2 % NaOH (auf Fettsäuregehalt berechnet) erhöhten das p_H gar nicht oder um 0,05; Cocosseife mit 1,0 % freiem NaOH

¹ Vgl. z. B. L. Michaelis: Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Aufl. Berlin 1932; E. Mislowitz: Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Berlin 1928.

² J. W. McBain u. H. E. Martin: Journ. chem. Soc. London 105 T, 957 (1914).

³ H. Lettner: Diss. Techn. Hochsch. Berlin 1932; W. Bleyberg u. H. Lettner: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39, 241 (1932).

gab erst p_H 8,85, d. h. den gleichen Wert wie neutrales Palmitat und noch immer viel weniger als neutrales Stearat. Noch bedeutender war der Einfluß der Temperatur: Die Hydrolyse der neutralen Cocosseife stieg von 0,32 % bei 20° auf 2,70 % bei 90° (d. h. auf das 8fache), diejenige der neutralen Sojaseife von 0,16 % (20°) auf 4,55 % (90°), d. h. auf das 28fache.

Diese Zahlen zeigen, daß die üblichen Festsetzungen eines Höchstgehalts an „freiem Alkali“ (vgl. Lieferungsbedingungen, S. 868) bei Seifen für Wäschereizwecke nicht den Kern der Sache treffen¹ und durch eine Angabe der zulässigen Alkalität (p_H) bestimmter wässriger Lösungen (z. B. 0,3 % Fettsäure enthaltend, bei 90°) ersetzt oder wenigstens ergänzt werden sollten. Zur Aufstellung solcher Normen scheinen aber vorerst noch die experimentellen Unterlagen nicht auszureichen.

Daß Begrenzungen des Alkaligehalts auf 0,03 %, berechnet als Na_2O , wie sie z. B. von Seidenfärbereien vorgeschrieben sind, im Hinblick auf etwaige Alkalischädigungen übertrieben scharf sind², ergibt auch folgende Rechnung: Bei der üblichen Waschflottenkonzentration von 0,3 %, d. h. 3 g Seife im Liter, würde der höchstzulässige Alkaligehalt von 0,03 % Na_2O (berechnet auf die Seife) einer Menge von nur 0,9 mg Na_2O im Liter der Waschflotte entsprechen, während reine Natronlauge vom 3fachen Na_2O -Gehalt noch nicht einmal einen wahrnehmbaren alkalischen Geschmack besitzt, obschon sie gegen Phenolphthalein deutlich alkalisch reagiert.

Nachweis. Eine mit Phenolphthalein versetzte Lösung von etwa 1 g Seife in der erforderlichen Menge 96%igen Alkohols wird bei Gegenwart von freiem Ätzalkali gerötet. Eine Rotfärbung kann aber auch von K_2CO_3 herrühren, das — im Gegensatz zu Soda — auch in reinem Alkohol nicht ganz unlöslich ist.

Feste Seifen kann man auch durch Betupfen einer frischen Schnittfläche mit 96%ig alkoholischer Phenolphthaleinlösung prüfen: sofortige Rötung deutet auf freies Ätzalkali. Beim Betupfen mit Mercuronitratlösung erhält man im gleichen Falle eine Schwarzfärbung, mit Sublimat einen gelben Ring. Bei größerer Übung kann man aus dem Grad der Färbung sogar die Alkalimengen annähernd schätzen.

Quantitative Bestimmung. Diese erfolgt am besten durch Titration der in mindestens 95%igem Alkohol gelösten Seife, da hierbei alkalisch reagierende Beimengungen (Soda, Wasserglas) mit Ausnahme von K_2CO_3 , nicht gelöst werden.

Alkohol-Methode (Wizöff)³. Bei festen Seifen u. dgl. werden 5—10 g Seife⁴ in ausreichender Menge neutralisierten Alkohols unter Erwärmen gelöst und, sobald die Lösung einigermaßen abgekühlt ist, ohne daß Ausscheidung von

¹ Bei Toilette- und Rasierseifen, bei denen die Seife als feuchtes Stück oder als Creme, d. h. in verhältnismäßig großer Konzentration, auf die Haut gebracht wird, liegen die Verhältnisse wohl etwas anders; hier könnte eher dem Gehalt der Seife an freiem Alkali unmittelbar eine größere Bedeutung zukommen. Ferner ist nach G. Knigge: Fettechem. Umschau 40, 30 (1933), die Kenntnis des wahren Gehalts an freiem Ätzalkali bei der Herstellung der Seifen wichtig, weil von der Einstellung des richtigen Alkaligehalts die Lagerbeständigkeit der Seife, die Haltbarkeit mancher Riechstoffe und — bei Schmierseifen — die Konsistenz abhängig sind.

² Auf die praktische Unschädlichkeit eines Gehaltes an freiem Alkali bei Toiletteseifen von 0,13 % (englische Lieferbedingungen) hat schon Davidsohn: Seifensieder-Ztg. 56, 631 (1929), hingewiesen.

³ Davidsohn: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 33, 273 (1926); 34, 260 (1927).

⁴ G. Knigge: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 26, 619 (1929), empfiehlt „nur 1—2 g Seife in 100 ccm Alkohol zu lösen.“

Seife oder Gelatinieren eintritt, unter Zusatz von 3—4 Tropfen Phenolphthaleinlösung mit 0,1-n Salzsäure titriert.

Bei stark wasserhaltigen Seifen (flüssigen Seifenpasten, Schmierseifen u. dgl.) werden 3—5 g Seife wie oben in ausreichender Menge neutralisierten Alkohols gelöst. In die erkaltete Lösung werden unter Umschwenken 4—6 g feingepulvertes Na_2SO_4 in kleinen Mengen geschüttet. Die Lösung wird, nach 30 min Stehen unter dichtem Verschluss, mit alkoholischer, etwa 0,1-n Salzsäure titriert, die durch Mischen von 10 g Salzsäure (spez. Gew. 1,19) mit 1000 ccm Alkohol hergestellt und jeweils mit 0,1-n Lauge eingestellt worden ist. Bei manchen Schmierseifen kann trotz des Glaubersalzzusatzes nach der Titration wieder eine Rötung eintreten. In diesem Falle dekantiert man¹ die alkoholische Seifenlösung von dem Glaubersalz, wäscht dieses mit neutralisiertem Alkohol nach und titriert die vereinigten alkoholischen Lösungen.

Der Alkaligehalt wird bei Natronseifen als Prozent NaOH (Äquiv.-Gew. 40), bei Kaliseifen als Prozent KOH (Äquiv.-Gew. 56) berechnet.

Schütte² empfiehlt zur Vermeidung des Gelatinierens der alkoholischen Seifenlösungen einen Zusatz von 3 g Kaliumbenzoat in 200 ccm 96%igem Alkohol zu 2—5 g Seife. Das Neutralisieren des Alkohols soll nach Schütte am vorteilhaftesten durch 5 min langes Kochen der alkoholischen Benzoatlösung mit einem Überschuß von 4—5 Tropfen 0,5-n alkoholischer KOH, Zurücktiteren mit 0,1-n HCl bis zur Farblosigkeit und Zusatz von einem Tropfen 0,1-n KOH vorgenommen werden.

Das stets zu Ungenauigkeiten Anlaß gebende Neutralisieren des Lösungsmittels kann durch Ansetzen eines Blindversuches vermieden werden.

Chlorbarium-Methode (Wizöff und Deutsche Reichsbahn-Ges.): Dieses Verfahren³ ist der in der anorganischen Analyse üblichen Methode zur Bestimmung von Ätzalkali neben Alkalicarbonat (Fällung des Carbonats mit BaCl_2) nachgebildet. Dem Vorteil der Alkoholersparnis steht jedoch der Nachteil gegenüber, daß die gleichfalls ausfallende Bariumseife freies Alkali adsorbiert, so daß die Titration der Lösung leicht zu niedrige Werte für den Alkaligehalt ergibt. Die Methode ist daher nur dann zu empfehlen, wenn es sich um die Feststellung nicht zu geringfügiger Mengen freien Alkalis (d. h. in der Regel nicht unter 0,1%) handelt und dementsprechend eine geringere Genauigkeit der Bestimmung genügt. Die Verfahren von Davidsohn und Weber⁴ bzw. Boßhard und Huggenberg⁵, bei welchen die Fällung mit BaCl_2 in 50%iger bzw. 60%iger alkoholischer Lösung vorgenommen wird, haben praktisch keine Vorteile gegenüber der hier angeführten Methode gezeigt.

5 g Seife werden in 100 ccm heißem Wasser gelöst und unter Umrühren langsam mit 15 ccm gesättigter Chlorbariumlösung versetzt. (Bei sehr carbonatreichen Waschmitteln kann evtl. mehr BaCl_2 nötig sein.) Nach Absitzen des Niederschlages werden die ausgefällten Bariumsalze (Seife + Carbonat) abfiltriert; der Rückstand auf dem Filter wird mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und das Filtrat mit 0,1-n HCl titriert (Phenolphthalein).

11. Kohlensaures Alkali.

Genaue Bestimmung erfolgt durch Freimachen und Austreiben der Kohlensäure im Geißlerschen Apparat. Diese Methode ist auch bei

¹ G. Knigge: l. c., erhielt durch Filtrieren genauere Resultate.

² Schütte: Seifensieder-Ztg. 57, 49 (1930).

³ Zuerst vorgeschlagen von P. Heermann: Chem.-Ztg. 28, 53 (1904).

⁴ Davidsohn u. Weber: Seifensieder-Ztg. 34, Nr. 3 (1907).

⁵ Boßhard u. Huggenberg: Ztschr. angew. Chem. 27, 11, 456 (1914).

Gegenwart von Silicaten und Boraten anwendbar; bei Anwesenheit sauerstoffentwickelnder Zusätze ist eine entsprechende Korrektur anzubringen (s. u.).

Kohlensäurebestimmung im Geißlerschen Apparat, Abb. 203 (Wizöff). Aus 3—5 g Seife (feste Seife geraspelt) wird in bekannter Weise die Kohlensäure mit etwa 10%iger Salzsäure oder Schwefelsäure¹ ausgetrieben. Wenn die CO_2 -Entwicklung nachgelassen hat, wird der Apparat $\frac{1}{2}$ h lang in ein Wasserbad (50—60°) gestellt, dann 5 min lang ein trockener Luftstrom vorsichtig hindurchgeführt und der Apparat nach dem Erkalten gewogen. Aus der Gewichtsabnahme (CO_2) ergibt sich der Carbonatgehalt wie folgt: 1% CO_2 entspricht 2,41% Na_2CO_3 bzw. 3,14% K_2CO_3 . Bei Gegenwart von Perboraten u. dgl., welche bei der CO_2 -Bestimmung im Geißlerschen Apparat Sauerstoff abgeben, ist der besonders zu bestimmende Gehalt an aktivem Sauerstoff (s. S. 890) von dem im Geißler-Apparat gefundenen scheinbaren CO_2 -Gehalt abzuziehen.

Genauigkeitsgrenze 0,2—0,3%. Für genauere Anforderungen, besonders zur Carbonatbestimmung in Seifen mit geringerem Carbonatgehalt (feste Seifen, gewisse Schmierseifen u. dgl.), ist die Kohlensäurebestimmung mit den in der organischen Elementaranalyse gebräuchlichen Kohlensäure-Absorptionsapparaten (Kaliapparat usw.) auszuführen².

Annäherungsbestimmung (Wizöff). Bei carbonatreichem Material (Waschpulver, gefüllte Schmierseifen) kann eine annähernde Bestimmung des kohlensäuren Alkalis durch direkte Titration von 2—4 g Substanz, mit 0,5-n HCl (Methylorange) ausgeführt werden. 1 cem 0,5-n HCl = 26,5 mg Na_2CO_3 bzw. 34,5 mg K_2CO_3 . Von dem erhaltenen Resultat sind die dem freien oder an Fettsäure, Kieselsäure oder Borsäure³ gebundenen Alkali äquivalenten Alkalicarbonatmengen abzuziehen.

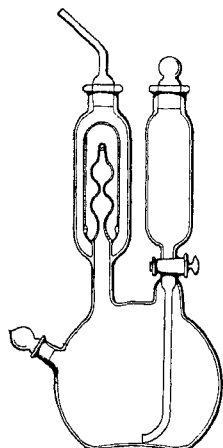


Abb. 203. Kohlensäurebestimmungsapparat nach Geißler.

12. Kaliumgehalt.

Viele Waschmittel sind infolge ihres hohen Kaliumgehaltes durch gutes Schäumen und Geschmeidigkeit ausgezeichnet. So ist bei Rasierseifen etwa die Hälfte der zum Verseifen benutzten Lauge Kalilauge. Eine Einzelbestimmung des Kaliums wird folgendermaßen vorgenommen⁴:

(Wizöff). Aus 5 g Seife wird das Gesamtfett nach S. 871 mit Salzsäure abgeschieden; hierauf wird das Sauerwasser in eine dunkelblau glasierte Porzellanschale filtriert, siedend heiß mit 2 cem salzsaurer Bariumchloridlösung (10 g BaCl_2 , 5 cem konz. HCl, 100 cem H_2O) versetzt und, falls eine Trübung oder Fällung entsteht, nochmals filtriert. Das Filtrat fällt man mit 25 cem Überchlorsäure ($d = 1,125$), dampft es auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruchs und Auftreten von Überchlorsäuredämpfen ein und zerreibt den

¹ In der Beschreibung der Wizöff-Methode steht irrtümlich konzentrierte Salzsäure, die aber wegen der Gefahr des Entweichens von HCl-Dämpfen nicht angebracht ist.

² Vgl. auch W. Prager u. W. Schaeffer: Seifensieder-Ztg. 56, 8 (1929); 57, 276 (1930).

³ Bei Gegenwart von Perborat NaBO_3 kann die diesem äquivalente Na_2CO_3 -Menge auch aus dem Gehalt des Waschmittels an aktivem Sauerstoff berechnet werden. 1% aktiver Sauerstoff entspricht theoretisch 3,31% Na_2CO_3 ; da das Perborat aber gewöhnlich etwas Borat enthält, soll man nach Davidsohn: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. 44, 569 (1924), für 1% aktiven Sauerstoff den etwas höheren Wert 3,59% Na_2CO_3 abziehen.

⁴ Davidsohn: Seifenfabrikant 35, 231 (1915).

Rückstand nach dem Erkalten mit etwa 20 ccm 96%igem Alkohol. Die nach kurzem Absitzenlassen über dem Kaliumperchlorat stehende Flüssigkeit wird durch ein bei 105° getrocknetes, gewogenes Filter bzw. einen Goochtiigel filtriert, der Rückstand zweimal mit 96%igem Alkohol, der 0,1—0,2% Überchlorsäure enthält, zerrieben, filtriert und auf dem Filter mit 96%igem Alkohol nachgewaschen. Filter mit Niederschlag werden bei 70—80° getrocknet und gewogen. Wenn die freie Überchlorsäure nicht sorgfältig ausgewaschen ist, verkohlt das Filter beim Trocknen teilweise. Der Kaliumgehalt wird in Prozenten (K—1), K_2O , KOH oder K_2CO_3 ausgedrückt: 138,56 g $KClO_4$ entsprechen 38,10 (K—1), 47,10 K_2O , 56,11 KOH, 69,10 K_2CO_3 .

W. Ott¹ berechnet in ungefüllten Seifen den Natrium- und Kaliumgehalt aus dem Gewicht der Asche ($Na_2CO_3 + K_2CO_3$), der Menge und der Säurezahl der Fettsäuren.

M. C. Bauer² und P. Fuchs³ bestimmen die Menge des gebundenen Kaliums und Natriums in reinen Seifen einfacher durch Wägung und Titration der Asche mit n-HCl (Methylorange). Beträgt das Aschengewicht ($Na_2CO_3 + K_2CO_3$) a g, der HCl-Verbrauch b ccm, von welchen x ccm auf Na_2CO_3 , $(b-x)$ ccm auf K_2CO_3 entfallen sollen, so wird $a = 0,069(b-x) + 0,053x$, somit der Gehalt der Asche an Na_2CO_3 gleich $53(0,069b-a)/16$ g, an K_2CO_3 gleich $69(a-0,053b)/16$ g. Die Umrechnung auf Prozent Na bzw. K erfolgt in bekannter Weise.

Zur Kaliumbestimmung in gefüllten Seifen⁴ trocknet man 5 g der (nötigenfalls zerkleinerten) Seife zuerst bei 50—60°, dann bei 105—110° und kocht sie unter Rückflußkühlung in absolutem Alkohol (s. 14 b), wobei die Füllstoffe ungelöst bleiben. Nach Abfiltrieren der Füllstoffe zersetzt man die im Filtrat enthaltene Seife mit HCl, trennt die Fettsäuren wie üblich durch Ausäthern vom Sauerwasser und dampft dieses ein. Die zurückbleibenden Chloride (KCl + NaCl) werden gewogen, mit Wasser zu 200 ccm gelöst und 20 ccm der Lösung mit 0,1-n $AgNO_3$ gegen K_2CrO_4 -Indicator titriert. Beträgt das Gewicht der Chloride a g, der $AgNO_3$ -Verbrauch b ccm, so berechnet sich die KCl-Menge in den Chloriden zu $74,5(a-0,0585b)/16$ g, die NaCl-Menge zu $58,5(0,0745b-a)/16$ g. Umrechnung auf Prozent K und Prozent Na wie üblich.

13. Ammoniumsalze

kommen zuweilen, insbesondere in Waschpulvern, vor und sind leicht beim Erhitzen der Probe mit konz. Natronlauge am Ammoniakgeruch zu erkennen.

Quantitative Bestimmung (Wizöff)⁵. 10 g rasch abgewogene Substanz werden im 200-ccm-Meßkolben in Wasser gelöst und durch 10%ige H_2SO_4 zersetzt. Die bis zur Marke aufgefüllte, mit 1 g geglähter Kieselgur versetzte, gut durchgeschüttelte Lösung wird filtriert und das Ammoniak aus 100 ccm Filtrat nach Zusatz von 20 ccm 33%iger Natronlauge in eine Vorlage überdestilliert, welche überschüssige 0,1-n H_2SO_4 enthält. Der nach vollständigem Übertreiben des Ammoniaks verbleibende Rest an H_2SO_4 wird zurücktitriert (Methylorange).

1 ccm verbrauchter 0,1-n Säure entspricht 1,7 mg NH_3 .

14. Alkoholunlösliche Bestandteile (Füllstoffe).

a) Qualitativer Nachweis.

Der Nachweis der meisten Füllstoffe (Kochsalz, Carbonate, Glaubersalz, Wasserglas, Sand, Talkum, ZnO, Kartoffelmehl usw.) beruht auf ihrer Unlöslichkeit in Alkohol.

¹ W. Ott: Seifensieder-Ztg. 54, 584 (1927).

² M. C. Bauer: ebenda 56, 417 (1929). ³ P. Fuchs: ebenda 56, 419 (1929).

⁴ J. Davidsohn: ebenda 57, 275 (1930); Knigge: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27, 223 (1930).

⁵ Jungkunz: Seifensieder-Ztg. 50, 513 (1923).

1—2 g zerkleinerte Seife werden im Kolben am Rückflußkühler mit etwa 50 ccm absolutem Alkohol unter wiederholtem Schütteln gekocht. Nur bei Gegenwart von Füllmitteln bleibt bei Haus- und Toiletteseifen nach völliger Auflösung der Seife ein Rückstand¹. Bei Schmierseifen hinterbleibt, auch wenn diese nicht gefüllt sind, ein kleiner Rückstand, der von Pottasche bzw. Chlorkalium herrührt, die zur Erzielung der erforderlichen Konsistenz mitverarbeitet werden.

b) Quantitative Bestimmung der Gesamtfüllstoffe (Wizöff).

5 g Schmierseife bzw. feingeschnittene harte Seife werden im Erlenmeyerkölbchen zuerst bei 50—60°, dann bei 105—110° getrocknet, hierauf mit 100 ccm absolutem Alkohol am Rückflußkühler bis zur völligen Auflösung der Reinseife gekocht oder extrahiert. Man filtriert auf bei 105° getrocknetem gewogenem Filter, wäscht mit heißem absolutem Alkohol erschöpfend nach und wägt das mit Rückstand getrocknete Filter wiederholt. Aus der Rückstandsmenge ergibt sich durch Multiplikation mit 20 der Prozentgehalt an Füllstoffen.

c) Wasserglas (Wizöff).

α) Qualitativ. Bei Abwesenheit von in Wasser unlöslichen Füllstoffen wie Talkum, Mehl u. dgl. wird die wässrige Lösung mit HCl auf dem Wasserbad zersetzt, und die Fettsäuren werden ausgeäthert. Flocken von der charakteristischen Beschaffenheit frisch gefällter Kieselsäure im Sauerwasser deuten auf Gegenwart von Wasserglas. Da aber Kieselsäure auch, ohne Ausscheidungen zu bilden, in der sauren Flüssigkeit gelöst sein kann, so wird diese zur Trockne verdampft und der Rückstand heiß mit Wasser behandelt. Bleibt ein unlöslicher Rückstand, der auch bei nochmaligem Erhitzen mit Salzsäure nicht verschwindet und nach Abrauchen der Säure beim Zerreiben mit dem Glasstab sandig knirscht, so war Wasserglas zugegen.

Bei Anwesenheit wasserunlöslicher Füllstoffe ist die Seifenlösung vor dem Ansäuern zu filtrieren.

β) Quantitativ. Die wässrige Lösung einer gewogenen Menge Seife (5 g) bzw. das wässrige Filtrat (falls die Seife wasserunlösliche Füllstoffe enthält) wird mit Salzsäure zersetzt, und die Fettsäuren werden ausgeäthert. Die saure Lösung wird eingedampft und der bei 120°* getrocknete Rückstand nach Befeuchten mit 25%iger Salzsäure nochmals bei 120° zur Trockne gebracht. Der trockene Rückstand wird mit heißem Wasser aufgenommen, die unlösliche Kieselsäure auf einem quantitativen Filter abfiltriert und nach Veraschen des letzteren im Porzellantiegel gewogen.

Berechnung. Da die Zusammensetzung des verwendeten Wasserglases in den meisten Fällen nicht bekannt ist, wird die Umrechnung des gefundenen SiO_2 auf Wasserglas meist unter der Annahme durchgeführt, daß $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ bzw. $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ vorliegt. 1 g SiO_2 entspricht dann 1,257 g $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ bzw. 1,390 g $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$.

Im technischen Wasserglas entspricht das Verhältnis $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ nicht immer dem Verhältnis 4:1. Die errechneten Werte sind deshalb nur Annäherungswerte.

Die Umrechnung des gefundenen SiO_2 auf Wasserglaslösung ist aus demselben Grunde unsicher. Zur Errechnung des Ansatzes einer Seife nimmt man für diese Umrechnungen gewöhnlich an, daß eine 38° Bé (spez. Gew. 1,346) starke Wasserglaslösung verwendet wurde, die etwa 25,5% SiO_2 und 7,7% Na_2O enthält; 1 g SiO_2 entspricht dann 3,921 g flüssigem Wasserglas von 38° Bé.

d) Kochsalz und Chlorkalium.

α) Qualitativ. Das nach Zersetzung der Seife mit verdünnter Salpetersäure erhaltene, von den Fettsäuren abfiltrierte Sauerwasser wird mit verdünnter AgNO_3 -Lösung versetzt. Ein weißer käsiger Niederschlag deutet auf Gegenwart von Chloriden.

β) Quantitativ. Das nach α) erhaltene salpetersaure Sauerwasser einer abgewogenen Seifenmenge (z. B. 5 g) wird mit einer gemessenen überschüssigen

¹ Nach Krebitz, durch Umsatz von Kalkseifen mit Soda, hergestellte Natronseifen enthalten mitunter noch Kalkseifen. Zu ihrer Bestimmung prüft man den alkoholunlöslichen Rückstand auf Ca und Fettsäuren.

* Nach Wizöff-Vorschrift 120°; 100° (Wasserbad) dürften jedoch genügen.

Menge (z. B. 25 ccm) 0,1-n AgNO_3 -Lösung versetzt und der Silberüberschuß in bekannter Weise mit 0,1-n Rhodanammoniumlösung zurücktitriert.

Berechnung: 1 ccm 0,1-n $\text{AgNO}_3 = 0,00585$ g NaCl oder 0,00745 g KCl.

Beispiel: 4,4201 g Seife erfordern 26,5 ccm 0,1-n AgNO_3 .

$$\begin{aligned} 100 \text{ g Seife} &= \frac{26,5 \cdot 0,00585 \cdot 100}{4,4201} = 3,50 \% \text{ NaCl} \\ &= \frac{26,5 \cdot 0,00745 \cdot 100}{4,4201} = 4,47 \% \text{ KCl.} \end{aligned}$$

Nach der Schnellmethode von H. C. Bennett¹ lassen sich, wenn die Seife keine niedrigmolekularen Fettsäuren (Cocos-, Palmkernfettsäuren) enthält, auch ganz geringe Mengen Kochsalz exakt bestimmen. Man löst 5,85 g Seife in 150 ccm H_2O , fällt Seifen und mineralische Füllstoffe in der Hitze mit 25 ccm 20%iger $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung und titriert nach Abkühlen, ohne zu filtrieren, mit 0,1-n AgNO_3 -Lösung gegen K_2CrO_4 -Indicator. Bei der angegebenen Einwaage entspricht je 1 ccm 0,1-n AgNO_3 0,1% NaCl.

e) Borax.

α) Qualitativ (Wizöff). Die Asche von etwa 5 g Seife wird in verdünnter HCl gelöst; mit der Lösung wird ein Streifen Curcupapier befeuchtet und dieser bei 60–70° getrocknet. Waren Borsäure oder Borax zugegen, so färbt sich das Papier braunrot und die Färbung geht durch Ammoniak in Blauschwarz über. Freie Borsäure färbt die Flamme grün; borsaurer Salze zeigen, mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure befeuchtet, die gleiche Flammenreaktion.

β) Quantitativ (Wizöff). Etwa 10 g Seife werden in der gerade genügenden Menge Wasser gelöst und mit 1–2 g entwässerter Soda gründlich durchgerührt. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand bei mäßiger Rotglut verascht. Zum Verjagen der Kohlensäure kocht man die in Wasser aufgenommene Asche mit verdünnter HCl am Rückflußkühler. Nach dem Neutralisieren mit 0,5-n KOH oder NaOH (Methylorange) und Zusatz von 20 ccm neutralisiertem Glycerin oder 5 g Mannit wird die Lösung mit 0,1-n NaOH bis zur Rotfärbung titriert (Phenolphthalein). Entfärbt sich die überneutralisierte Lösung auf Zusatz weiterer 10 ccm Glycerin oder 2,5 g Mannit, so wird sie nochmals mit 0,1-n Lauge titriert, bis ein scharfer Umschlag in rot eintritt und Glycerin- oder Mannitzusatz keine Entfärbung mehr verursacht.

In gleicher Weise ist ein Blindversuch auszuführen.

Berechnung. Gegeben: Einwaage e g Seife, zur Titration (nach Zusatz des Glycerins bzw. Mannits) verbraucht a ccm 0,1-n Lauge.

Gefunden: % Borsäure = $0,35 a/e$, ber. als B_2O_3 .

f) Talkum und andere wasserunlösliche anorganische Füllstoffe.

α) Qualitativ. Ist die Seife in Wasser nicht ganz löslich, so enthält sie in der Regel anorganische wasserunlösliche Füllstoffe (z. B. Talkum, Kaolin, Bimsstein, Asbest, Sand), unter Umständen auch unlösliche organische Stoffe, z. B. Mehl. Gibt die Seife beim Veraschen im Porzellantiegel keinen wasserunlöslichen Rückstand, so kommen nur organische Füllstoffe in Frage, andernfalls aber Talkum usw.

β) Quantitativ. In der Regel genügt die Ermittlung der Gesamtmenge der anorganischen Füllstoffe, deren Menge sich durch Veraschen von 4–5 g Seife im Porzellantiegel, Ausziehen des Rückstandes mit heißem Wasser, Filtrieren des Unlöslichen auf quantitativem Filter, Verglühen und Wägen der unlöslichen Asche ergibt. Falls die Kenntnis der Einzelbestandteile erwünscht ist, wird eine qualitative bzw. quantitative Analyse vorgenommen.

¹ H. C. Bennett: Journ. Ind. engin. Chem. 13, 813 (1921).

g) Organische (alkoholunlösliche) Füllstoffe.

Die Menge der bei der Extraktion mit Alkohol nicht in Lösung gegangenen organischen Substanzen (Stärke, Kartoffelmehl, Dextrin, Zucker, Gelatine u. a.) ergibt sich aus der Differenz des nach 14b erhaltenen Rückstandes und der Asche dieses Rückstandes.

α) Dextrin wird aus dem kalt hergestellten, wässrigen Extrakt des alkoholunlöslichen Rückstandes (s. b) vorsichtig in einem gewogenen Becherglase mit Alkohol gefällt. Bei kräftigem Umrühren legt sich das Dextrin an die Glaswand, wird mit Alkohol gewaschen, dekantiert, bei 100° getrocknet und gewogen. Mitgefällte anorganische Salze werden durch Veraschen ermittelt und abgezogen.

β) Stärke wird als Kartoffelmehl zur Streckung von Schmierseifen vielfach benutzt (z. B. für Elaineifen).

Qualitativ. Durch Betupfen des alkoholunlöslichen Rückstandes mit alkoholischer Jodlösung (oder Jod-Jodkaliumlösung) entsteht bei Gegenwart von Stärke Blaufärbung.

Quantitativ¹. Die Bestimmung beruht auf der Unlöslichkeit der Stärke in alkoholischer KOH, während sich Fett, Seife, Eiweiß, Casein u. dgl. lösen. 6—8 g Seife werden mit 60—80 ccm 0,5-n alkoholischer KOH im Erlenmeyer (Rückfluß) auf dem Wasserbade erhitzt. Hat sich das fettsaure Alkali gelöst, so wird heiß filtriert, 3—4mal mit je 50 ccm siedendem Alkohol gewaschen, bis das Lösungsmittel nicht mehr alkalisch reagiert, und das Filter mit Inhalt in den Kolben zurückgebracht. Auf dem kochenden Wasserbade wird mit 60 ccm 6%iger wässriger KOH unter öfterem Schütteln 30 min erhitzt, nach dem Erkalten mit Essigsäure schwach angesäuert (Phenolphthalein) und bei 15° auf 100 ccm aufgefüllt. Die Flüssigkeit wird umgeschüttelt, 2—3mal durch Watte filtriert, bis ein schwach opaleszierendes Filtrat entsteht. Je nach dem Stärkegehalt werden davon 25 oder 50 ccm mit 2—3 Tropfen Essigsäure und unter Umrühren mit 30 oder 60 ccm 96%igem Alkohol versetzt. Nach längerem Stehen setzt sich die Stärke ab und wird durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, mit 50%igem Alkohol so lange gewaschen, bis das Filtrat ohne Rückstand verdampft, dann mit absolutem Alkohol, schließlich mit Äther nachgewaschen und bei 100—105° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Würde bei gleichzeitiger Stärke- und Wasserglasfüllung der Seife etwas Kieselsäure in den Stärkeniederschlag gelangen, so könnte dieser Fehler durch Veraschung des mit Inhalt gewogenen Filters und Abzug der Asche berücksichtigt werden.

Zur Umrechnung auf Kartoffelmehl multipliziert man den für Stärke ermittelten Wert mit 1,25.

γ) Zucker, gelegentlich in Transparentseifen und flüssigen Seifen vorkommend, ist im wässrigen Auszug des alkoholunlöslichen Rückstandes polarimetrisch oder nach dem Invertieren (15 min Kochen mit Salzsäure) mit Fehlingscher Lösung an der Ausscheidung von rotem Kupferoxydul zu ermitteln. Die quantitative Bestimmung erfolgt besser im aliquoten Teile des nach S. 871 erhaltenen Sauerwassers, da Zucker in Alkohol nicht ganz unlöslich ist, und zwar gravimetrisch (Invertieren, Fehlingsche Lösung) oder polarimetrisch. Man polarisiert vor und nach dem Invertieren (mit 5 ccm Salzsäure, 1,125) und erhält unter Berücksichtigung der verschiedenen Konzentrationen beide Drehungswerte im Verhältnis 100 rechts : 31,7 links, wenn nur Rohrzucker vorhanden ist. Geringere relative Linksdrehung verrät die Anwesenheit anderer Zuckerarten.

δ) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stärke und Zucker bestimmt man zuerst den Stärkegehalt nach β. Dann zersetzt man 10 g Seife mit verdünnter H₂SO₄, invertiert das Sauerwasser und bestimmt den Gesamtinvertzucker mit Fehlingscher Lösung. Der Rohrzuckergehalt errechnet sich dann zu

$$z = 0,95 \left(0,005 a - \frac{y}{0,9} \right),$$

worin a die Anzahl Kubikzentimeter Fehlingscher Lösung, 0,005 das Äquivalent Invertzucker zu 1 ccm Fehlingscher Lösung, y die Stärkemenge und 0,95 (0,9) die Umrechnungsfaktoren für Invertzucker auf Rohrzucker (Stärke) sind.

¹ C. Huggenberg: Seifenfabrikant 27, 625 (1907); auch Wizöff-Vorschrift.

e) Eiweißstoffe (Casein, Eigelb u. dgl.) finden sich öfters in pilierten Seifen.

Qualitativer Nachweis durch die Biuretprobe: Eine frische Seifenschnittfläche zeigt, mit Kupfersulfatlösung und Kalilauge betupft, nach dem Abspülen mit Wasser Violettfärbung.

Quantitative Bestimmung erfolgt annähernd durch Ermittlung des Stickstoffgehaltes nach Kjeldahl in einer feingeschabten Seifenprobe. Die gefundene Stickstoffmenge, evtl. um den Ammoniakstickstoff (nach S. 882) vermindert, gibt, mit 6,25 multipliziert, den Eiweißgehalt.

Gelatine läßt sich im heißen wässrigen Extrakt des Alkoholunlöslichen mit Tannin fällen.

ç) Über Nachweis von Schleimstoffen, Carrageenschleim usw. vgl. S. 895.

h) Glyceringehalt.

Im alkoholischen Extrakt der Seife wird nach Abtreiben des Alkohols und Abscheiden der Fettsäuren mit H_2SO_4 (S. 871) Glycerin gemäß S. 843 bestimmt. Handelt es sich um reine von Füllstoffen freie Seife, so braucht sie natürlich in Alkohol nicht gelöst zu werden, sondern die Abscheidung der Fettsäuren geschieht in wässriger Lösung. Aus dem Glyceringehalt lassen sich gewisse Schlüsse auf die Herstellung der Seife ziehen. Eine nicht ausgesalzene Leimseife aus Neutralfett enthält immer Glycerin; eine Leimseife aus Fettsäuren oder eine Kernseife enthalten kein oder sehr wenig Glycerin.

Enthält die Seife neben Glycerin auch Zucker (Dextrin), so wird im Sauerwasser der Zucker mit Kalk als Saccharat gebunden, die Lösung mit der gleichen Menge Sand vermischt und zur Trockne verdampft. Der gepulverte Rückstand wird mit 50%igem Alkohol extrahiert und im vom Alkohol befreiten Auszug das Glycerin bestimmt.

i) Mit Wasserdampf flüchtige organische Zusätze.

In Betracht kommen hier Alkohol (für Transparentseifen, flüssige und medizinische Seifen), Benzin, Benzol, gechlorte Kohlenwasserstoffe (zur Erhöhung der Waschwirkung zugesetzt), Teerprodukte: Carbonsäure, Kresole, Resorcin, Naphthole (für medizinische bzw. Desinfektionszwecke); ätherische Öle für Parfümierungs- oder Reinigungszwecke, z. B. Terpentinöl¹. Ferner kommen als Zusätze sog. „Fettlöser“, Tetralin, Dekalin, Hexalin und Methylhexaline² (s. S. 578) in Betracht.

α) Wasserunlösliche flüchtige Stoffe. 30–40 g Seife werden in mindestens 150 cm destilliertem Wasser gelöst und mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (1:3) versetzt. Hierauf werden nach Zusatz von etwas Bimsstein mit Wasserdampf die flüchtigen Zusätze in einen Kolben mit graduiertem Hals übergetrieben, in welchem sich das Gesamtvolumen der flüchtigen wasserunlöslichen Stoffe ablesen läßt³.

Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Tetralin, sowie die wasserunlöslichen Hexaline, die sich im Hals des Meßkolbens ansammeln, werden an der Hand ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften voneinander getrennt und gekennzeichnet (s. zum Teil S. 610).

β) Alkohol wird im wässrigen Teil des Destillats von α) gemäß S. 401 qualitativ mittels der Jodoformprobe und quantitativ durch Bestimmung des spez. Gew. ermittelt, sofern nicht andere wasserlösliche Bestandteile, z. B. Phenole, zugegen sind. In diesem Fall muß das wässrige Destillat nochmals unter vorheriger Abstumpfung mit überschüssigem Alkali destilliert werden.

¹ R. Jungkunz: Seifensieder-Ztg. 50, 514 (1923).

² Quantitative Bestimmung. Jakeš: ebenda 51, 859, 877 (1924); Tetralin-Ges.: Chem.-Ztg. 48, 477 (1924).

³ Welwart: ebenda 48, 477 (1924), empfiehlt die Fällung der Fettsäuren als Kalksalze und beschreibt eine Methode zur Hexalinbestimmung.

γ) Riechstoffe (ätherische Öle)¹. 20 g Seife werden in 150 ccm Wasser und 20 g 90%igem Alkohol gelöst, die Lösung wird nur bis zur schwachen Opalisierung angesäuert, mit Kochsalz übersättigt, 1,5 g Tannin zugesetzt und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wird wieder ausgesalzen, mit 50 ccm leichtsiedendem Petroläther (Kp. 20—25°) ausgeschüttelt und das Volumen des Auszuges auf 50 ccm ergänzt; 25 ccm (entsprechend 10 g Seife) läßt man eindunsten und wägt den Rückstand. Das Rückstandsgewicht, multipliziert mit 10, gibt den Prozentgehalt der Seife an flüchtigen Riechstoffen.

(Hierbei dürfte allerdings vorausgesetzt sein, daß Tetralin, Dekalin, Hexalin usw. fehlen, da diese gleichfalls vom Petroläther ausgezogen werden würden.)

Um die Natur der Riechstoffe — sofern diese nicht schon durch den Geruch der auf dem Wasserbad geschmolzenen, vorher fein geschabten Seife festgestellt wurde — zu ermitteln, nimmt man den Verdunstungsrückstand mit wenig Alkohol auf und läßt Proben der Lösung auf Papierstreifen oder einem Uhrglas über einem mit siedendem Wasser gefüllten Kolben verdampfen. Da bei dieser Prüfung der Alkoholdampf durch rasche Ermüdung stört, bedient man sich besser der sog. Dispersionsmethode: Die staubfein zerriebene völlig trockene Seife (oder der Riechstoffauszug) wird mit Magnesiumcarbonat oder Talkum gemischt, durch ein Emailsieb getrieben und nach $\frac{1}{2}$ h Stehen auf Geruch geprüft.

Im Rückstand der Wasserdampfdestillation verbleiben die harzartigen Stoffe (Benzoe, Styrax, Tolubalsam u. a.), die Rückstände der tierischen Riechstoffe (Ambra, Moschus, Zibeth), der Iriswurzel, synthetische Präparate (Cumarin, Vanillin, Nerolin, künstlicher Moschus u. a.), schwerere Kohlenwasserstoffe u. dgl., die nach dem Ausfällen der Seife mit Kalkmilch durch Äther oder spezifische Lösungsmittel ausgezogen werden.

δ) Bestimmung der Phenole (z. B. in medizinischen Seifen). 100 g Seife werden in warmem Wasser gelöst und mit 10%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht. Mit Äthyläther werden etwa vorhandene Teerkohlenwasserstoffe entfernt. Die alkalische Flüssigkeit behandelt man mit starker Kochsalzlösung², filtriert die ausfallende Seife, wäscht sie mit Salzwasser aus, dampft das Filtrat auf ein geringes Volumen ein, spült in einen Meßzylinder und setzt so viel festes Kochsalz hinzu, daß ein Teil desselben ungelöst bleibt. Dann säuert man mit Schwefelsäure an und liest das Volumen der abgeschiedenen Carbonsäure bzw. Phenole ab³.

Enthält eine Seife aber nicht aussalzbare Oxy Säuren, so muß man letztere besonders nach S. 729 bestimmen und von der gefundenen Phenolmenge abziehen.

Auch als Tribromphenol läßt sich Carbonsäure aus dem Filtrat einer mit Chlorcalcium oder Magnesiumsulfat gefällten, wässrigen 5%igen Seifenlösung abscheiden (s. auch S. 589).

Für die Kresolbestimmung im Liquor cresoli saponatus (offizinell) ist die D.A.B.-Vorschrift in der Abänderung von Herzog und Kleinmichel⁴ maßgebend.

e) Nachweis von Formaldehyd. Dieser wird gelegentlich als Desinfektionsmittel zugefügt und wie folgt nachgewiesen:

Man fällt die in Wasser gelöste Seife mit Bariumchlorid, säuert das Filtrat mit Phosphorsäure an, destilliert einen Teil des Filtrats und prüft das Destillat gemäß S. 206 mit fuchsin-schwefliger Säure oder mittels der S. 814 angegebenen Reaktionen. Einen etwaigen positiven Befund kann man durch Eindampfen des Filtratrestes mit überschüssigem Ammoniak und Identifizieren des hierbei entstehenden Hexamethylentetramins, dessen in Alkohol schwerlösliches Chlorid Schmelzpunkt 188—189° zeigt, kontrollieren.

¹ Mann: Arch. Pharmaz. **240**, 149, 161 (1902); s. auch Schindelmeyer: Seifensieder-Ztg. **30**, 294 (1903).

² J. Meyer: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **27**, 65 (1920), schlägt Aussalzung mit festem Kochsalz vor.

³ Vgl. E. Schmidt: Pharmaz. Chem. **1896**, 913.

⁴ Herzog u. Kleinmichel: Apoth.-Ztg. **29**, 402 (1914).

15. Gebrauchswert der Seifen.

Außer der chemischen Untersuchung der Seifen ist oft eine Prüfung derjenigen Eigenschaften nötig, die einen Rückschluß auf den Gebrauchswert ermöglichen, besonders für Vergleichswerte. Als wichtige Kennzeichen dieser Art gelten die Fähigkeit einer Seife, Schaum zu bilden, sowie die Beständigkeit des gebildeten Schaumes¹. Hierbei sind jedoch nicht klar definierte und somit nicht eindeutig meßbare Größen, wie „Schaumkraft“, „Schaumvermögen“, „Schaumfähigkeit“, „Leichtigkeit, mit der eine Lösung in Schaum übergeht“, für objektive Bewertungen unbrauchbar². Zweckentsprechende Begriffe sind dagegen das Schaumvolumen, d. h. das Volumen, das der Schaum einer bestimmten Menge einer Lösung unter gegebenen Bedingungen einnimmt, und die Schaumzahl, d. h. das Volumen einer Seifenlösung, das unter bestimmten Bedingungen in Seifenwasser übergeführt wird, ferner die von Lederer (l. c.) an ^{gewi} des unklaren Begriffs „Schaumbeständigkeit“ eingeführten Größen: Beständigkeit des Schaumvolumens und Beständigkeit der Schaumzahl. Die beiden „Beständigkeiten“ sind durch die entsprechenden Halbwertszeiten charakterisiert, d. h. die Zeiten, innerhalb deren die Schaumzahl bzw. das Schaumvolumen auf die Hälfte des Anfangswertes sinken.

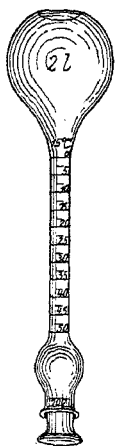


Abb. 204.
Kolben zur Bestimmung der Schaumzahl nach Stiepel.

a) Schaumzahl.

Die Schaumzahl wird im Stiepelschen Apparat³ (Abb. 204) wie folgt bestimmt:

Eine Lösung von Seife (z. B. 0,3 g) in 100 ccm ausgekochtem Wasser wird ohne Schaumbildung in den Kolben gegeben, dieser umgekehrt und nach 2 min der Flüssigkeitsstand abgelesen. Nach 30 sec kräftigem Schütteln wird wie soeben 3 min stehen gelassen und abgelesen. Die Differenz, das ist die in Schaum übergegangene Seifenlösung, ist die Schaumzahl. Man unterscheidet je nach der Versuchstemperatur noch einen Warmtest (50—55°) und einen Kalttest (20°).

Die Ergebnisse sind im allgemeinen schlecht reproduzierbar, doch ist bisher kein besseres Verfahren bekannt. Für die Bestimmung des Schaumvolumens, dessen Größe natürlich (ebenso wie die Schaumzahl) von der Apparatur und den Versuchsbedingungen abhängt, gibt es bisher keine allgemeiner in die Praxis eingeführte Arbeitsweise⁴.

Zu beachten ist neben der Schaumkraft die Fähigkeit der Seife, Wasser zu enthärten. Z. B. ist bei Cocosseifen die eigentliche Schaumfähigkeit sehr groß; es wird aber viel Seife zur Enthärtung verbraucht.

¹ Vgl. M. Steffan: Seifensieder-Ztg. 42, Heft 1—7 (1915).

² E. L. Lederer: Fettchem. Umschau 40, 69 (1933).

³ Stiepel: Seifensieder-Ztg. 41, 347 (1914).

⁴ Einige Angaben über Messung des Schaumvolumens s. bei Lederer: l. c., sowie Kolloidchemie der Seifen, S. 182. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1932.

b) Waschwirkung.

Boßhard und Sturm¹ benutzen zur Bestimmung der Waschkraft Flanelllappen von 1 qdm Flächeninhalt, die mit 1%iger Ammoniumcarbonatlösung vorbehandelt und mit 25 mg kolloidal niedergeschlagenem Fe_2O_3 künstlich angeschmutzt sind. Gewaschen wird in einer 1%igen Lösung des zu prüfenden Waschmittels bei 90° durch 15 min langes Rotieren bei 100 Touren/min. Während weiterer 15 min wird mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Das im Lappen zurückbleibende Fe_2O_3 wird nach Veraschung titrimetrisch bestimmt. Die vom Waschmittel weggenommene Fe_2O_3 -Menge, ausgedrückt in Prozent des Gesamteisens, ist der Waschwert, der Quotient aus Waschwert und Fettsäuregehalt (Waschwert für 1% Fettsäure) wird als Wertziffer bezeichnet. Experimentelle Bestätigungen aus der Praxis zu dieser Methode fehlen bisher.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß die bei dieser speziellen Art der Beschmutzung von Fe_2O_3 auf Wolle erhaltenen Resultate für die Waschkraft gegenüber jeder beliebigen Beschmutzung auf jedem Stoff maßgebend sind.

Die mit Hilfe der verschiedenen Verfahren² gewonnenen Werte für die Waschkraft einer Seife sind unsicher, so daß man in vielen Fällen auch heute noch die Waschkraft von Seifen durch Vergleichswäschen im Großen ermittelt. Diese Großversuche bieten noch den Vorteil, daß man gleichzeitig auch eine etwa auftretende Faserschädigung durch Prüfung der Festigkeit der gewaschenen Fasern feststellen kann. Über die Durchführung dieser Versuche s. Davidsohn³, Kind⁴, Grün und Jungmann⁵ und Heermann⁶, welche Forscher auch die auftretenden Schädigungen der Fasern durch Zusätze wie Persalze und Metallkatalyse usw. im verneinenden oder bejahenden Sinne diskutieren.

c) Spinnfähigkeit⁷.

Zum Walken ist eine Seife um so geeigneter, je mehr ihre Lösung bei der entsprechenden Walktemperatur eine gewisse, die Verfilzung des Wollhaares fördernde Viscosität zeigt.

Man löst 10 g Seife in 100 cem heißem Wasser, kühlt allmählich ab und beobachtet, bei welcher Temperatur der Seifenleim Faden zieht, d. h. „spinnt“ (34° bei einer Talgkernseife, deren Fettsäuren bei 43,5° schmelzen, 40° bei einer Marseiller Seife vom Schmelzpunkt der Fettsäuren 20°).

Soda- oder Kochsalzzusatz erhöht die Spinntemperatur.

d) Trübungspunkt⁸.

Je höher die Temperatur liegt, bei der eine Seifenlösung infolge Ausscheidung fettsaurer Salze sich zu trüben beginnt, um so leichter kann sie, namentlich wenn kalt gespült wird, das Fasergut verschmieren und z. B. das Färben oder Appretieren stören. Die Bestimmung dieses Punktes ist daher wichtig und wird wie folgt vorgenommen (Wizöff):

¹ Boßhard u. Sturm: Chem.-Ztg. **54**, 762 (1930); s. auch E. v. Drathen: ebenda **54**, 948 (1930).

² Z. B. auch mit dem Waschtestapparat von Schiewe u. Stiepel: Seifenfabrikant **36**, 737, 754 (1916).

³ Davidsohn: l. c.

⁴ Kind: Ztschr. ges. Textilind. **31**, 773 (1928); Seifensieder-Ztg. **57**, 888 (1930).

⁵ Grün u. Jungmann: Seifenfabrikant **36**, 801, 817 (1916).

⁶ Heermann: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem **39**, 65 (1921).

⁷ Morawski u. Demski: Dingers polytechn. Journ. **259**, 530 (1886).

⁸ W. Herbig: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **42**, 393 (1922).

Von der zu untersuchenden Seife wird so viel abgewogen, wie 5 g Fettsäuren entspricht. Diese Menge wird in 1000 ccm ausgekochtem (CO_2 -freiem) destilliertem Wasser gelöst und die Lösung in einem Steh-Literkolben aus Jenaer Glas auf 100° erhitzt. Im Kolben, der auf einem Dreifuß mit darauf liegender dunkler Eisenplatte steht, steckt ein in $\frac{1}{4}^\circ$ geteiltes Thermometer, so daß die 10—12 mm dicke Quecksilberkugel in der Mitte auf dem Boden des Kolbens aufsitzt. Während des Erkalts der Seifenlösung beobachtet man die Temperatur und die Flüssigkeitsschicht um die Quecksilberkugel. Die unterste Schicht kühlt sich durch den Einfluß der eisernen Platte am schnellsten ab. Als Trübungspunkt wird die (in Intervallen von $1\text{--}2^\circ$ anzugebende) Temperatur bezeichnet, bei der sich am Boden die ersten Trübungen in der Lösung zeigen.

F. Seifenpulver.

(Unter Mitwirkung von J. Davidsohn.)

Die Seifenpulver stellen ein für manche Zwecke der Wäschereinigung geeignetes Waschmittel dar, dessen Hauptbestandteil Soda neben mehr oder weniger Seife und Wasser ist. Mitunter enthalten sie daneben die fremden Füllstoffe der Seife, z. B. Wasserglas oder Phosphate, auch Persalze.

Die Untersuchung der Pulver erfolgt nach dem Vorgang der Seifenanalyse, macht jedoch in Rücksicht auf den häufigen Gehalt dieser Pulver an Bleichmitteln eine Bestimmung des aktiven Sauerstoffs nötig. Als sauerstoffentwickelnde Substanzen kommen Perborate und Percarbonate, seltener Persulfate und Natriumsuperoxyd in Betracht.

Prüfung auf aktiven Sauerstoff.

Qualitativ gibt sich aktiver Sauerstoff meistens schon beim Auflösen einer Probe des Pulvers in warmem Wasser durch Gasblasen zu erkennen.

Die Probe (etwa 2 g) wird mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Chloroform durchgeschüttelt und die saure wässrige Schicht abgehoben. Man überschichtet sie mit peroxydfreiem (!) Äther, fügt einige Tropfen einer verdünnten Kaliumbichromatlösung zu und schüttelt durch. Bei Gegenwart sauerstoffabsplattender Substanzen wird der Äther durch Überchromsäure vorübergehend blau gefärbt.

Persulfate, bei deren Gegenwart die vorstehende Reaktion versagt, werden im abfiltrierten Sauerwasser der Lösung von 2 g Seifenpulver in verdünnter Salzsäure mit Jodzinkstärkelösung (allmähliche Blaufärbung durch O) und Chlorbariumlösung (SO_4^{2-}) nachgewiesen.

Die quantitative Bestimmung erfolgt jodometrisch¹ (Wizöff):

2 g Substanz werden in wässriger Lösung mit 10 ccm 20%iger H_2SO_4 und 5 ccm Tetra geschüttelt; die untere Schicht wird abgezogen, die wässrige Lösung mit Tetra gewaschen, in einem Becherglase mit 2 g KJ versetzt und nach 30 min Stehen mit 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ titriert. 1 ccm 0,1-n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entspricht 0,0008 g aktivem Sauerstoff (= $7,704 \text{ mg NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 3,9 \text{ mg Na}_2\text{O}_2 = 11,92 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Untersuchungsgang für ein von aktivem Sauerstoff freies handelsübliches Seifenpulver.

In einer gewogenen Menge wird durch Trocknen bei 105° bis zur Konstanz der Wassergehalt ermittelt. Das getrocknete Pulver wird in Wasser gelöst, mit einer gemessenen Menge 0,5-n HCl versetzt, und die Gesamtfettsäuren der im Seifenpulver enthaltenen Seife werden durch Ausäthern bestimmt. Scheidet

¹ Jungkunz: Seifensieder-Ztg. **41**, 4, 26 (1914); A. Grün u. J. Jungmann: Seifenfabrikant **36**, 53 (1916); **39**, 69 (1919).

sich beim Ansäuern aus vorhandenem Wasserglas Kielsäure ab, so wird die wässrige Schicht aus dem Scheidetrichter durch ein Filter abgelassen und die Kieselsäure mit Äther nachgewaschen, da sie leicht Fettsäure mit niederreißt. Die gewogenen Fettsäuren werden in Alkohol gelöst und mit 0,5-n Natronlauge titriert, wodurch das gebundene Alkali — und somit auch die Reinseife — festgestellt wird.

In der nach dem Ausäthern der Fettsäuren verbliebenen wässrig-salzsäuren Lösung wird das Gesamtalkali durch Rücktitration des Säureüberschusses mit 0,5-n NaOH bestimmt. In der neutralisierten Lösung wird die Kieselsäure des Wasserglases, unter Berücksichtigung der bereits abfiltrierten, in üblicher Weise durch Eindampfen mit Salzsäure ermittelt (s. S. 883).

Statt Seife, Soda und Wasserglas mit überschüssiger HCl zu zersetzen und den Säureüberschuß zurückzutitrieren, kann man für Annäherungsbestimmungen des Gesamtalkalis auch 2—4 g Seifenpulver in wässriger Lösung mit 0,5-n HCl direkt gegen Methylorange bis zur Rotfärbung titrieren¹.

Berechnung. Vom Gesamtalkali wird die Menge des an Fettsäure und an Kieselsäure gebundenen Alkalis abgezogen und der Rest auf Na_2CO_3 berechnet. Bei der Annäherungsbestimmung berechnet man diese Abzüge, unter Zugrundelegung eines mittleren Mol.-Gew. von 300 für die als Seifen vorliegenden Fettsäuren, zu 0,18% Na_2CO_3 für 1% Fettsäuren und zu 0,35% Na_2CO_3 für 1% Wasserglas ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$)

Beispiel. Abgewogen 2,4501 g Pulver, verbraucht 40,1 ccm 0,5-n HCl. Ermittelt 10,1 % Fettsäuren = 1,82% Na_2CO_3 und 2,10 % Wasserglas ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) = 0,73 % Na_2CO_3 . Demnach vorhanden $\frac{40,1 \cdot 0,0265 \cdot 100}{2 \cdot 4501} - (1,82 + 0,73) = 40,82\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$.

Bei erwartungsgemäß erheblicher Abweichung des mittleren Mol.-Gew. der Fettsäuren von dem oben angenommenen Mittelwert 300 ist das mittlere Mol.-Gew. M der Gesamtfettsäuren zu bestimmen. Der oben stehende Faktor 0,18 ist dann mit $300/M$ zu multiplizieren.

Beispiel einer vollständigen Analyse eines von aktivem Sauerstoff freien Seifenpulvers:

Wasser	44,86 %
Gesamtfettsäure	8,70 %
Gebundenes Alkali (Na—1)	0,67 „
Demnach Reinseife	9,37 „
Natriumcarbonat	39,77 „
Trockenes Wasserglas	4,18 „
Differenz (neutrale Salze, Verunreinigungen usw.)	1,82 „
	<hr/>
	100,00 %

Carbonatbestimmung bei Gegenwart von aktiven Sauerstoff abgebenden alkalischen Salzen.

Handelt es sich um Perborate, so wird die Kohlensäure direkt im Geißlerschen Apparat (S. 881) bestimmt. Dasselbe gilt für Natriumsuperoxyd, das allerdings wegen seiner leichten Zersetzlichkeit kaum noch in Seifenpulvern vorkommen dürfte.

Bei Gegenwart von Natriumpercarbonat berücksichtigt man den darin enthaltenen Gehalt an Kohlensäure in der Weise, daß man für 1% des vorher ermittelten aktiven Sauerstoffs etwa 4,4% Natriumcarbonat setzt.

G. Saponine¹.

I. Anwendung.

Saponine und saponinhaltige Pflanzenteile finden wegen ihrer hohen Schaumkraft in wässriger Lösung Anwendung als Waschmittel und Zusatz (1–3 %) zu seifenfreien oder seifenarmen Waschmitteln, Haarwässern, Shampoos, Zahnpasten u. dgl.². Tütünnikoff, Kassjanowa und Gwirmann³ haben aber experimentell bewiesen, daß das Schaumvermögen der Seife durch Saponinzusätze nicht nur nicht erhöht, sondern sogar erheblich herabgedrückt wird. Wegen ihrer neutralen Reaktion (die sauren Saponine kommen als schwer wasserlöslich für Waschzwecke nicht in Frage) besteht ihre reinigende Wirkung in erster Linie in der Herabsetzung der Oberflächenspannung des Waschwassers und in der Einhüllung und mechanischen Fortschaffung des Schmutzes durch den Schaum, während ihnen die Alkaliwirkung der Seifen und damit ein stärkerer Angriff auf sehr fettigen Schmutz abgeht. Allerdings kommt den Saponinen die Fähigkeit, Fette zu emulgieren, zustatten, die auch z. B. in Amerika bei der Herstellung von Ricinusöl- und Lebertranemulsionen sowie zum Emulgieren von Harzen und Teerpräparaten mittels Saponin zunutze gemacht wird.

Die Schaumwirkung der Saponine besteht noch in 10000facher Verdünnung; 0,1%ige Lösungen schäumen wie Seifenwasser. Alkoholzusatz vernichtet die Schaumbildung, Alkali begünstigt sie, ist aber in den Fällen der Saponinanwendung meist unangebracht.

Der Vorzug der Anwendung von Saponinlösungen besteht u. a. darin, daß auch sehr alkaliempfindliche Woll- und Seidenstoffe sowie Farben (türkische, persische Teppiche) von Saponin nicht angegriffen werden.

II. Herstellung.

Als Ausgangsmaterial für die Saponingewinnung kommen die Wurzeln von Saponariaarten (z. B. *Saponaria officinalis*), die getrocknete Rinde von *Quillaia saponaria* (Panamarinde), Guajacrinde, Früchte des Seifenbaumes (*Sapindus*), Roßkastanien, Preßrückstände des Cottonöls, Mowrahmehl, Zellstofflauge u. a. in Betracht. Das zerkleinerte, aufgeschlossene und evtl. mit Benzin entfettete Material wird mit Wasser, Methyl- oder verdünntem Äthylalkohol extrahiert und im abfiltrierten alkoholischen Extrakt sämtliche Saponinsubstanz (saure, neutrale) mit Äther gefällt.

Um saure und neutrale Saponine zu trennen, fällt man im wässrigen neutralisierten Auszug die sauren Saponine mit neutralem Bleiacetat, im Filtrat die neutralen Saponine mit Bleiessig; die Niederschläge werden in wässriger Suspension durch Schwefelwasserstoff zerlegt. In ähnlicher Weise erhält man auch durch Fällung mit Bariumhydroxyd und Zerlegen mit Kohlensäure verhältnismäßig reine, aber zum Teil veränderte Saponine.

¹ Vgl. R. Kobert: Abderhaldens Handbuch, 1. Aufl. 1910, Bd. 2, S. 970, und Chem. Ind. **39**, 120 (1916); Sieburg: Abderhaldens Handbuch, 2. Aufl., Abt. I, Teil 10, S. 545, 1923; A. Meyer: Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind. **41**, 536 (1921).

² K. L.: Seifensieder-Ztg. **43**, 383, 401 (1916); R. Kobert: ebenda **44**, 532 (1917).

³ Tütünnikoff, Kassjanowa u. Gwirmann: Masloboino Shirowoje Djelo (Moskau) **1930**, Heft 7/8, 48.

Um ein aschefreies Saponin zu erhalten, erwärmte Vadas¹ 1 Teil Saponin unter Rückflußkühlung mit 6 Teilen Essigsäure-anhydrid in Gegenwart von ZnCl_2 , filtrierte das acetylierte Saponin und verseifte es mit frisch gefälltem $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Er erhielt so ein schneeweißes, technisch aschefreies Produkt.

III. Chemischer Charakter.

Ihrer chemischen Natur nach sind die Saponine stickstofffreie Glucoside, deren Formel zu $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_{10}$ ($n = 17$ bis 24) angegeben wird².

In Wasser, Methylalkohol und verdünntem Äthylalkohol sind sie meist leicht kolloidal löslich, fast unlöslich dagegen in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, die amorphon auch in absolutem Alkohol. Die weißen bis braunen, meist hygroskopischen Pulver oder Krusten haben einen süßlichen, später unangenehm kratzenden, vielfach auch stark bitteren Geschmack und sind in trockenem Zustande äußerst niesreizend. Als starke Blutgifte — sie lösen rote Blutkörperchen — rufen sie leicht Eiterungen hervor; Guajac-Saponine und nach dem Barytverfahren gereinigte Saponine sind verhältnismäßig ungiftig.

Bei der Säurehydrolyse geben sie Hexosen, Pentosen usw., bei der Alkalihydrolyse niedrigmolekulare Fettsäuren (Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter-, Valerian- und Methyläthylsessigsäure).

IV. Prüfungen.

1. Qualitative Kennzeichnung.

a) Mit Millons Reagens (s. S. 425) geben die meisten Handelssaponine intensive Rotfärbung, die wahrscheinlich auf stets anhaftende Verunreinigungen (Salicylsäurederivate oder Eiweißstoffe) zurückzuführen ist.

b) Rosolische Reaktion. Beim Verreiben von Saponinen mit konz. Schwefelsäure auf dem Uhrglas entsteht Rotfärbung, ebenso bei Zugabe von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 zu einem Gemisch von Saponin und einem Nitrat³.

c) Sieburgsche Reaktion. Alkoholische Saponinlösung und 1 Tropfen 1%iger alkoholischer Furfurolösung wird mit konz. Schwefelsäure unterschichtet; es treten farbige Ringe (blau, violett, grün u. a.) auf.

d) Nach Kobert kann auch die hämolytische Wirkung der Saponine zum Nachweis herangezogen werden. Kleine Fische sterben in Saponinlösungen (1 : 100000).

e) Einige Saponine sind in 1%iger alkoholischer Lösung durch 1%ige alkoholische Cholesterinlösungen fällbar, doch ist dieses nach L. Kofler und H. Raum⁴ keine allgemeine Eigenschaft der Saponine; z. B. geben Roßkastanien-Saponin, Sapindus-Saponin und Convallarin keinen Niederschlag.

Geben kleine Mengen isolierten Saponins mit konz. Salzsäure Rosafärbung, so liegt große Wahrscheinlichkeit für Sapindus-Saponin vor.

¹ R. Vadas: Chem.-Ztg. **51**, 895 (1927).

² Kobert: l. c.; s. auch Weiß: Dtsch. Parfümerieztg. **2**, 199 (1916); A. Flückiger: Arch. Pharmaz. **210**, 532 (1877), gibt für eine andere Reihe Saponine die Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n-10}\text{O}_{18}$ an; s. auch H. Truttwin: Kosmetische Chemie, 1. Aufl. S. 34f. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1920.

Neuere eingehende Untersuchungen über die Chemie der Saponine: L. Ruzicka u. A. G. van Veen: Rec. Trav. chim. Pays-Bas **48**, 1018 (1929); Ztschr. physiol. Chem. **184**, 69 (1929); A. Winterstein u. Mitarbeiter: ebenda **199**, 25, 37, 46, 56, 64, 75 (1931); **202**, 207, 217, 222 (1931); **208**, 9 (1932); E. Walz: Liebig's Ann. **489**, 118 (1931).

³ C. A. Mitchell: Analyst **51**, 181 (1926).

⁴ L. Kofler u. H. Raum: Biochem. Ztschr. **219**, 335 (1930).

Für die Beurteilung der Saponine ist neben den toxischen Eigenschaften die nach S. 888 zu bestimmende Schaumkraft von Wichtigkeit¹; über das Schaumvermögen von Saponin in Mischungen mit Seifenlösungen s. S. 892.

2. Quantitative Bestimmung.

Zur quantitativen Bestimmung des Saponins speziell in Seifen löst Berth² die saponinhaltigen Produkte in Wasser auf, versetzt die Lösung mit HCl bis zur schwach sauren Reaktion (größerer Säurezusatz bewirkt Hydrolyse des Saponins zu ätherlöslichem Sapogenin), neutralisiert das Sauerwasser nach Entfernung der Fettsäuren durch Äther mit $MgCO_3$, dampft auf ein kleines Volumen ein, sättigt es unter Umschütteln mit Ammonsulfat und schüttelt es mit verflüssigtem Phenol (nach D.A.B. 6 bereitet). Nach Absitzen wird dann die Phenolschicht abgetrennt, in Äther gelöst und zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die wässerigen Auszüge, die das Saponin enthalten, werden zur Trockne gebracht, die Abtrennung von anorganischen Salzen erfolgt durch Ausziehen mit 80%igem Alkohol. Der von anorganischer Substanz freie Extrakt wird eingedampft, im Exsiccator getrocknet und gewogen.

H. Harzleim.

I. Technologisches.

Um das Papier für die zum Schreiben oder Bedrucken benutzte Flüssigkeit (Tinte, Tusche oder Farbe) undurchdringlich zu machen, oder dem nicht zum Beschreiben benutzten Papier größere Widerstandsfähigkeit, besseren Griff und schönere Farbe zu verleihen, wird es geleimt. Man benutzte hierzu früher fast ausschließlich Harzleim, der — gewöhnlich ein Gemisch von Harzalkaliseife und freiem Harz — durch Kochen von Kolophonium mit einer zur völligen Verseifung unzureichenden Menge Sodalösung oder Natronlauge gewonnen wird. Zur Leimung des Papiers setzt man dem Papierzeug im Holländer den in Wasser gelösten bzw. emulgierten Harzleim zu und fällt nachher mit einer wässerigen Lösung von Alaun oder Aluminiumsulfat in Wasser unlösliches harzsaures Aluminium aus, das gemeinsam mit dem mitausgefallenen freien Harz die Leimfestigkeit des Papiers bedingt. Zur Zeit sind in Deutschland zum Leimen des Papiers an Stelle von Harzseifen auch verseiftes Montanwachs, ameisensaures Aluminium usw. getreten.

II. Analytisches.

Prüfungsgang für normal zusammengesetzte, nur aus freiem Harz, Harzseife und Wasser bestehende Harzleime³:

2—3 g des vorsichtig bis zur Leichtflüssigkeit erwärmten und gut durchgemischten Harzleims werden in etwa 20 ccm heißem Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit 50 ccm 0,1-n H_2SO_4 versetzt. Man schüttelt das ausgeschiedene Harz mit Äther aus, läßt die untere saure Schicht ohne Verlust in einen zweiten, etwas größeren Scheidetrichter ab, wäscht die Ätherlösung noch zweimal mit Wasser und gibt die Waschwässer zu der zuerst erhaltenen wässerigen Lösung. Die gesamte saure wässrige Lösung schüttelt man dann noch einmal mit Äther aus, läßt sie in einen Kolben ab und titriert die unverbrauchte überschüssige Schwefelsäure mit 0,1-n NaOH zurück. Sind hierzu n ccm Alkali verwendet, so sind $50 - n$ ccm Säure zur Neutralisation des in der Harzseife enthaltenen Alkalis verbraucht. Die Zusammensetzung der Seife berechnet sich dann, wie folgt:

¹ Vgl. L. Kofler: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **43**, 278 (1922); Chem.-Ztg. **48**, 165 (1923).

² Berth: Seifensieder-Ztg. **53**, 389 (1931).

³ G. Dalén: Chemische Technologie des Papiers. Leipzig 1911.

$(50-n) \cdot 0,0031$ = Gehalt an Alkali, berechnet als Na_2O in Gramm.

$(50-n) \cdot 0,0302$ = Gehalt an gebundener Harzsäure (Mol.-Gew. 302), berechnet als Hydrat.

Zur Ermittlung der freien Harzsäure und der unverseifbaren Harzbestandteile werden die vereinigten ätherischen Lösungen bei Gegenwart von Phenolphthalein mit alkoholischer 0,1-n KOH titriert. Sind zum Titrieren des Gesamtharzes m ccm verbraucht, so ist, weil erfahrungsgemäß 1 ccm 0,1-n KOH 0,034 g Harz (Harzsäuren + Unverseifbares) entspricht:

$m \cdot 0,0340$ = Gehalt an Harzsäuren + Unverseifbarem (Gesamtharz).

$m \cdot 0,0302$ = Gehalt an freien Harzsäuren.

$m \cdot 0,0340 - 0,0302$ = $m \cdot 0,0038$ = Gehalt an unverseifbarem Harz.

$0,0302 (m + 50 - n)$ = Gehalt an freier und gebundener Harzsäure.

Die Gesamtzusammensetzung ergibt dann: gebundenes Alkali (ber. als Na_2O), Harz gebunden, Harz frei (Säure + Unverseifbares), Wasser und Verunreinigungen. Das Wasser kann man entweder aus der Differenz berechnen oder nach S. 117 durch Destillation mit Xylol bestimmen.

Da es bei Harzleim für feinere Papiere, die nicht vergilben sollen, vorkommt, daß neben Harzseife auch Fettseife (Öl- und Stearinsäureseife) vorhanden ist, so muß in diesem Fall das Harz gewichtsanalytisch nach S. 874 bestimmt werden.

Der vorstehend angegebene Prüfungsgang ist nicht anwendbar, wenn neben Harz und Harzseife noch andere leimend wirkende Stoffe zugegen sind, wie z. B. tierischer Leim (Tischlerleim, Glutin), Pflanzenleim (Kleber), Casein, Albumin, Stärke, Dextrin, Gummi arabicum, Viscose, Pflanzenschleim. Man prüft alsdann die Löslichkeit des Harzleims in Alkohol und verfährt folgendermaßen¹:

Normal zusammengesetzter Harzleim löst sich schon in der Kälte in Alkohol glatt auf. Die oben genannten Zusatzstoffe sind sämtlich in Alkohol unlöslich und auf diese Weise leicht quantitativ abzutrennen. Das Alkoholunlösliche prüft man auf Asche, da manchmal auch anorganische Beschwerungsmittel wie Ton, Schwerspat usw. zugesetzt werden. Das aschefreie Material untersucht man qualitativ auf Gegenwart von Stickstoff; ist es stickstofffrei, so sind tierischer Leim, Albumin oder Casein nicht zugegen. Stärke identifiziert man mikroskopisch durch ihre charakteristisch geschichtete Form und durch die intensive Blaufärbung bei der Behandlung mit Jodlösung. Von Dextrin und Gummi arabicum kann man Stärke, sofern es sich nicht um lösliche Stärke handelt, durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Wasser trennen. Lösliche Stärke kommt kaum in Frage. Zur Unterscheidung von Dextrin und Gummi arabicum dient ihr verschiedenes Verhalten gegen Bleiessig; Gummi arabicum wird als klumpiger Niederschlag gefällt, Dextrin bleibt in Lösung und ist leicht an seiner starken Rechtsdrehung zu erkennen ($[\alpha]_D^{20} = +216^\circ$). Viscose (Alkalicellulosexanthogenat) wird beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff und Cellulosehydrat zersetzt. Pflanzenschleime (Leimsamenschleim, Salepschleim, Gummi, Tragacoll) werden dem Harzleim nur selten zugesetzt; sie bilden beim Abscheiden mit Alkohol fadenartige oder flockig sich zusammenballende, durchscheinende Massen, die in wässriger Lösung mit Bleiessig gallertartig gefällt werden. Durch die mit 5%iger Tanninlösung erhaltenen Niederschläge sind sie von Gummi arabicum zu unterscheiden, das zwar auch durch Bleiessig, nicht aber durch Tannin gefällt wird.

Ist das Alkoholunlösliche des Harzleims stickstoffhaltig, so kommt in erster Linie tierischer Leim in Frage, der aus wässriger Lösung weder in der Kälte noch in der Hitze durch Essigsäure gefällt wird; mit Tannin bildet Leim eine unlösliche Doppelverbindung (s. S. 120). Beim Erwärmen mit alkalischer Bleioxydlösung findet keine Abscheidung von Schwefelblei statt, wie sie für Pflanzenleim, Albumin und Casein charakteristisch ist. Albumin ist in kaltem Wasser löslich, fällt beim Erhitzen und auf Zusatz von Essigsäure aus. Pflanzenleim (Kleber)

¹ Marcusson: Prüfung auf Füllstoffe in Seifen. Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 31, 457 (1913); s. auch S. 885.

und Casein lösen sich nur als Alkaliverbindung in Wasser und werden auf Zusatz von Essigsäure wieder ausgefällt. Casein ist besonders durch seinen beträchtlichen Phosphorgehalt (0,8%) und seine Fällbarkeit durch Lab charakterisiert.

Sind stickstoffhaltige Verbindungen nachgewiesen, so können daneben auch stickstofffreie Klebstoffe, wie Stärke, Dextrin und Gummi arabicum zugegen sein. Stärke kann man mit Hilfe der Jodreaktion leicht identifizieren; auf Dextrin und Gummi arabicum prüft man, nachdem man die stickstoffhaltigen Leime durch Tannin ausgefällt und abfiltriert hat.

J. Wollschmälzöle.

(Unter Mitwirkung von H. Kantorowicz und G. Weiss.)

I. Technologisches¹.

„Wollöle“ oder „Wollschmälzöle“ nennt man die von Wollkämmereien, -reißereien und -spinnereien zum Einfetten (Schmälzen) der Wolle vor dem Krempeln, Spinnen oder auch zum Anfeuchten der Lumpen vor dem Zerreißen benutzten Öle. Da die Wolle durch Waschen mit reinen oder sodahaltigen Seifenlösungen vom Schmutz und übelriechenden Wollfett befreit wird, muß sie vor dem Krempel- und Spinnprozeß zur Erhöhung der Schlüpfrigkeit wieder eingefettet werden. Art und Menge der zu verwendenden Öle richten sich nach dem Arbeitsprozeß. Die wollenen und halbwollenen Lumpen, die auf Kunstwolle (z. B. Mungo, Shoddy, Alpakka) verarbeitet werden, durchtränkt man vor dem Zerreißen mit einigen Prozenten² reinem Olein (s. S. 831); die zu verspinnenden Fasern werden dagegen mit wässrigen Ölemulsionen (Schmälzen) gefettet. Die kurzfasrigen und rauen Streichgarne erfordern eine verhältnismäßig starke Fettung³ und müssen daher mit Schmälzen aus reinem Olein behandelt werden, da Neutralöle zu schwer auswaschbar wären. Das an sich glattere und langfaserige Kammgarn wird nur mit 0,5% Öl gefettet, wozu man vorzugsweise Schmälzen aus säurereichen Oliven- oder Erdnußölen (15–16% freie Ölsäure, die nötigenfalls besonders zugesetzt werden kann) verwendet. Baumwolle wird meistens trocken versponnen; nur bei der Herstellung des Imitatgarns aus kurzstapeliger Baumwolle und Baumwollabfällen erfolgt eine Schmälzung mit etwa 8–10% Fett. Das gleiche gilt für kurzstapelige Kunstseide und Kunstseidenabfälle.

Zum Emulgieren der Schmälzöle dienen Zusätze von Soda oder Ammoniak für Olein, ferner Kaliseifen, emulgierbare Öle nach Art des Türkischrotöles und synthetische Emulgatoren von der Art des isopropyl- oder cyclohexylnaphthalinsulfosauren Natriums für Neutral- und Mineralöle.

II. Anforderungen.

Gute Wollöle müssen leicht auswaschbar sein und sollen sowohl beim Lagern als auch bei der Verarbeitung des mit ihnen eingefetteten Materials

¹ Näheres s. Herbig: Öle und Fette in der Textilindustrie, 2. Aufl. 1929, u. M. Kehren: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39, 73 (1932); ebenda ausführliche Literatur.

² Die Menge schwankt nach Art des Rohmaterials; nach Kehren (l. c.) ergibt Kunstwolle bei der Extraktion durchschnittlich mindestens 6% Fett, geringere Qualitäten sind meistens stärker gefettet.

³ Nach Kehren (l. c.) durchschnittlich 7–10% im fertigen Gespinnst, bei minderwertigen Mischgarnen bis 20%.

möglichst wenig Wärme entwickeln. Sie dürfen die Kratzen nicht angreifen, die Faser nicht klebrig machen und den fertigen Waren keinen schlechten Geruch verleihen. Schließlich sollen sie sich zu einer haltbaren Emulsion verarbeiten lassen, so daß eine gleichmäßige Fettung und damit Sparsamkeit im Gebrauch gewährleistet wird.

Die besten Wollschmälzöle sind die sog. Kerzen-Oleine (S. 831), da sie in der Walke schonend und vollständig durch Ammoniak oder Soda ohne Veränderung der Faser entfernt werden können und im Gegensatz zu den Fettsäuren des Olivenöls, Erdnußöls und anderer nichttrocknender Öle, die evtl. Selbstentzündung der Textilfaser hervorrufen können, auch unter ungünstigen Bedingungen, z. B. bei der Lagerung von Kunstwolle, ungefährlich sind. Zur längeren Aufbewahrung von Olein dienen vorzugsweise verbleite Eisenbehälter oder Aluminiumbehälter; es darf nicht mit eisernen Behälterwänden in Berührung kommen, wenn es später für empfindliche Garne oder Tuche benutzt werden soll, da sonst durch im Olein gelöste Eisenseifen leicht Rostflecken in den Tuchen entstehen können. Neben Olein verwendet man für besondere Zwecke (z. B. in der Kammgarnindustrie), wie erwähnt, auch nichttrocknende fette Öle. Halbtrocknende und trocknende fette Öle verschmieren infolge ihres Gehaltes an Linolensäure u. dgl. die Krempeln und bewirken Selbstentzündung des Materials sowie Streifenbildung. Harze verpichen die Faser, Mineral- und Harzöle sowie die an unverseifbaren Stoffen reichen Wollfettöle sind in der Walke schwer entfernbar und veranlassen Streifen- und Fleckenbildung; sie können daher nur zum Schmälzen für billige Tuchqualitäten benutzt werden, insbesondere nur dann, wenn die fertigen Gewebe nicht mehr gewaschen, gefärbt oder sonstwie in der Naßappretur ausgerüstet werden.

III. Prüfungen.

1. Feuergefährlichkeit.

Öle mit erheblichen Mengen Linolsäure oder auch nur geringen Mengen stärker ungesättigter Säuren neigen infolge Autoxydation zur Selbst-erwärmung, die sich bei mangelnder Wärmeabfuhr großer Textilmengen bis zur Selbstentzündung steigern kann¹. Die Höhe der Jodzahl allein (bei reiner Ölsäure 90,0, bei technischen Oleinen meist 76—83) bietet keine Sicherheit, da Gemische aus stärker ungesättigten und gesättigten Säuren die gleichen Jodzahlen zeigen können. Wichtig ist daher der Nachweis der stärker ungesättigten Säuren durch Bestimmung von Jodzahl und Rhodanzahl (S. 775).

Die unmittelbare Prüfung der Öle auf Feuergefährlichkeit erfolgt auf dem Mackey-Apparat (s. u.) durch Bestimmung der Temperaturerhöhung, welche durch spontane Oxydation der auf Baumwolle² verteilten Öle hervorgerufen wird. Vor der Prüfung sind aus emulgierten Ölen zunächst die auf dem Mackey-Apparat zu prüfenden Neutralöle bzw. Fettsäuren zu isolieren, d. h. von beigemengtem Wasser, Lösungsmitteln, Kolloiden, synthetischen Emulgatoren, Türkischrotöl, Seifen usw. zu trennen.

Die Feuergefährlichkeit wird durch Gegenwart von Metallseifen, die als Sauerstoffüberträger wirken, bedeutend vermehrt. Besonders gefährlich in dieser Hinsicht sind die Seifen von Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom, Kupfer und Blei. Nach

¹ Nach Erasmus: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 27, 309, 345 (1930), soll die Selbstentzündlichkeit durch Lactone, besonders γ -Stearoyl-lacton, hervorgerufen werden.

² Die Temperaturerhöhung ist auch abhängig von der Art der Faser; sie steigt in der Reihe Hanf, Jute, Baumwolle, Wolle, Seide (Grün: Analyse, Bd. 1, S. 434). Für die Prüfung im Mackey-Apparat wurde nach Übereinkunft Baumwolle zugrunde gelegt, da sie am leichtesten in gleichbleibender Qualität zu beschaffen ist.

gekocht. Das Thermometer wird so befestigt, daß die zur Festlegung der Eintauchtiefe daran angebrachte rote Strichmarke gerade sichtbar ist, und fortgesetzt beobachtet.

Zeigt das Thermometer nach 90 min nicht über 100—102°, so ist das Öl feuerungefährlich, steigt die Temperatur erheblich über 100°, so ist das Öl als gefährlich anzusehen. Liegt die Temperatur wenig über 100°, so empfiehlt es sich, den Versuch noch länger fortzusetzen und die Kurve der Temperatursteigerung mit der Zeit aufzunehmen.

Bei sehr gefährlichen Ölen steigt die Temperatur innerhalb 45 min rasch auf 200°. In solchen Fällen ist das Thermometer herauszuziehen und der Versuch abzubrechen, da die eingefettete Watte sich leicht entzündet.

Die beschriebene Methode liefert nur Vergleichswerte; die Arbeitsvorschriften und die oben bzw. in der Abbildung angegebenen Abmessungen des Apparates¹ sind daher genau einzuhalten. Zur Kontrolle des Apparates und der Arbeitsweise sind reines Olivenöl und Baumwollsamensöl als Beispiele gefahrloser und gefährlicher Öle zu prüfen.

Feuchtigkeit ist sorgfältig auszuschließen (s. o.).

Da sich durch Einwirkung freier Fettsäuren auf den Kupferdrahtnetzylinder des Mackey-Apparates Kupferseifen bilden, welche, wie erwähnt, die Oxydation des Öles katalytisch beschleunigen, werden von Nabell² Hülsen aus Steifleinen, von Stiepel³ solche aus perforiertem Filtrierpapier, von Wolf und Heilingötter⁴ Drahtzylinder aus Messing oder Platin vorgeschlagen.

Tabelle 190. Feuergefährlichkeit einiger Öle nach Mackey.

Substanz	Auf	Temperatur °C nach			Bei Fortsetzung des Versuchs höchste beobachtete Temperatur °C (nach min)
		60 min	75 min	90 min	
Olein rein ⁵ (10 Proben)	7 g Watte	96—98	97—101	99—102	105 (130) [bis 173 (196)] ⁶
Olivenöl ⁷ (8 Proben)	dgl.	97—99	100—102	101—104	—
Olivenöl ⁸	dgl.	95	98	98	100 (130)
Olivenölfettsäure ⁹ . .	dgl.	119	200	—	—
Cottonöl (9 Proben) .	dgl.	112—139	177—242	194—282	—
Oleinersatz ¹⁰	dgl.	100	103	140	200 (95)
Olein rein ⁵	14 g Wolle	84	89	94	103 (130)
Oleinersatz ¹⁰	dgl.	92	96	102	158 (130)

¹ Die Maßangaben, die von den anderwärts angegebenen zum Teil erheblich abweichen, sind teils der Originalarbeit von Mackey entnommen, teils wurden sie durch Rückfrage bei der Herstellerfirma selbst (durch freundliche Vermittlung der Wizöff und von Dr. E. Lewkowitsch, London) festgestellt. Vgl. auch Kehren: Fettchem. Umschau 40, 124 (1933).

² Nabell: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 34, 237 (1927).

³ Stiepel: ebenda 37, 326 (1930).

⁴ Wolf u. Heilingötter: ebenda 37, 284 (1930); 38, 24 (1931).

⁵ Sog. Kerzen-Olein, aus tierischen Fetten gewonnen.

⁶ Bei einem belgischen Olein nach Mackey: i. e.; ein in obige Tabelle nicht aufgenommenes australisches Olein, das nach Mackey nach 60 min bereits 103°, nach 75 min 115°, nach 90 min 191° und nach 150 min 230° zeigte, dürfte wohl nicht rein gewesen sein.

⁷ Herkunft unbekannt. ⁸ Huile vierge aus Nizza.

⁹ Aus vorstehendem Öl abgeschieden.

¹⁰ Handelsprodukt mit Jodzahl 97 und 1,6% Linolensäure, aus Jodzähl und Rhodanzahl nach S. 775 berechnet.

b) Andere Verfahren zur Bestimmung der Selbstentzündlichkeit, die sich aber nicht in die Praxis eingeführt haben, wurden von Dennstedt¹, Richards-Ordway² und Gill³ angegeben.

2. Chemische und physikalische Prüfungen.

Im allgemeinen sind die Schmälzöle auf Erstarrungspunkt (Trübungs-punkt), Jodzahl und Rhodanzahl, Asche, Seifen, freie Fettsäuren, Neutralfett, Unverseifbares (Mineralöl, Wollfettalkohole) und Harz, die fertigen Schmälen ferner auf Wassergehalt, Emulgatoren (Ammoniak, Sulfosäuren) und Verdickungszusätze in Anlehnung an die Methoden der Seifenanalyse (s. S. 870f.) und Türkischrotölanalyse (s. S. 904f.) zu prüfen⁴.

a) Bei der Bestimmung der freien Fettsäuren ist zu beachten, daß auch die an Ammoniak gebundenen Fettsäuren mittitriert werden, also der Ammoniakgehalt (auf Oleat umgerechnet) zu berücksichtigen ist.

b) Das Unverseifbare wird nach Spitz und Hönig (s. S. 114) bestimmt. Bei Anwesenheit von Wollfett, welches die gewöhnliche Bestimmung durch Emulsionsbildung erschwert, löst man 10–12 g der Probe in 150 ccm 50%igem Alkohol, verseift mit einem genügendem Überschuß alkoholischer 0,5-n Lauge und verfährt weiter nach S. 964⁵.

c) Verdickungsmittel (Gummi, Agar-Agar, Tragant, Caragheenschleim, Leim u. a.) werden häufig als Emulsionsträger zugesetzt, obschon sie die Faser verkleben.

Man zerlegt 10 g Emulsion durch nicht allzu langes Kochen mit verdünnter H_2SO_4 , äthert aus und fällt im neutralisierten, auf 20–30 ccm eingeeengten Sauerwasser mit dem 10fachen Volumen absolutem Alkohol die Verdickungsmittel (zusammen mit anorganischen Salzen; die synthetischen Sulfosäuren krystallisieren evtl. aus Alkohol). Nach 24 h wird dekantiert und die Rückstandsmenge nach Filtrieren und kurzem Auswaschen mit Wasser ermittelt.

d) Anorganische Bestandteile werden durch Veraschung bestimmt. Die Asche muß besonders auf Gegenwart von Eisen geprüft werden. Von Kehren⁶ geprüfte einwandfreie Oleine enthielten nie über 0,07%, minderwertige Oleine 0,1–0,2% Asche.

e) Die Emulgierbarkeit oder genauer die Beständigkeit der Emulsion prüft man nach S. 400 an einer Mischung von 2–40% des Schmälzöles mit Wasser.

f) Der Trübungspunkt (S. 46) soll nicht unter +10°, der Flammpunkt nicht unter 150° (in England nicht unter 168°) liegen.

K. Türkischrotöl⁷.

(Bearbeitet von Gertrud Weiss.)

I. Technologisches.

Türkischrotöl fand früher fast ausschließliche Verwendung als Beize für Alizarinrot (Türkischrot); seine Einführung verdrängte das sehr lang-

¹ Dennstedt: Die Chemie in der Rechtspflege, S. 207; s. auch Holde: 6. Aufl., S. 704.

² Richards: Journ. Soc. chem. Ind. 11, 547 (1892).

³ Gill: ebenda 26, 185 (1907).

⁴ Vgl. auch W. Herbig: Ztschr. ges. Textilind. 1897/98, Nr. 46; Bertsch, in Ubbelohde-Goldschmidt: Handbuch, Bd. 3, 2. Aufl.; Welwart: Seifenindustrie (Wien) 1, Nr. 9–11 (1923).

⁵ S. auch Herbig: Dinglers polytechn. Journ. 297, Heft 6, 7 (1895).

⁶ Kehren: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39, 73 (1932).

⁷ Spezialliteratur: W. Herbig: Öle und Fette in der Textilindustrie, 1929; Bertsch: Die Türkischrotöle, in Ubbelohdes Handbuch, 2. Aufl., Bd. 3, S. 356f. 1929; Historisches s. auch Bull. Soc. ind. Mulhouse 1909, 255f. Über Sulfonierungsprodukte anderer Art (sulfonierte Ester, Amide und Alkohole) vgl. auch Stadlinger: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39, 217 (1932).

wierige „Altrotverfahren“ (Beizen mit Emulsionen ranziger Öle, z. B. Tour-nanteöl) durch das „Neurotverfahren“; bei dem die Färbung bedeutend leichter und rascher, schon in 2 Tagen gelingt. Später sind seine Wasser-löslichkeit und hydrotropische Wirkung, d. i. die Fähigkeit, Öle, Kohlen-wasserstoffe u. a. mit Wasser zu emulgieren, zur Herstellung von wasser-löslichen Ölen, Textilseifen (Monopoleife), Appreturen usw. nutzbar gemacht worden (s. S. 859). Türkischrotölemulsionen mit Terpentinöl, Benzin, Tetralin und namentlich mit gechlorten Kohlenwasserstoffen (z. B. Tetrapol, Pertürköl) finden u. a. ausgedehnte Verwendung in der Textilwäscherei; selbst mineralöl-haltige Schmalzöle lassen sich damit glatt auswaschen.

Die Netzfähigkeit, die Kalk-, Säure- und Alkalibeständigkeit der hoch-sulfonylierten Öle, z. B. Prästabilöl, Avirol KM extra, Oleonat D, Flerhenole, Türkonöl, machen diese zu einem wertvollen Hilfsmittel bei allen Prozessen der Textilveredlung und -verarbeitung, z. B. auch in der Fabrikation des Viscosefadens.

Zur Herstellung des Türkischrotöles behandelt man Ricinusöl mit konz. H_2SO_4 (15–35 % des Ansatzes) bei Temperaturen unterhalb 35° und wäscht die überschüssige H_2SO_4 mit Wasser und Glaubersalzlösung¹ aus, sobald eine Probe in Wasser klar löslich ist. Je nachdem man neutrale oder saure Türkischrotöle haben will, neutralisiert man vollständig oder teilweise mit Laugen oder Ammoniak. In der Regel wird die Sulfogruppe vollständig, die Carboxylgruppe nicht oder nur teilweise neutralisiert. Das erhaltene, gelb bis gelbbraun gefärbte dicke Öl ist je nach Menge des vorhandenen Alkalis in Wasser klar löslich oder nur emulgierbar.

Aus Olivenöl, Erdnußöl, Cottonöl, Klauenöl sowie technischer Ölsäure durch Sulfonieren gewonnene Öle, ebenso die aus Leinöl, Rüböl, Cocosfett und Fischtran hergestellten Präparate erwiesen sich als unbefriedigender Ersatz² für Türkischrotöl, sind aber teilweise zu anderer Verwendung in der Textilveredlung (Appretur für Seide und Kunstseide) sowie als Leuchtstoffe gut geeignet.

Unter den weiteren Surrogaten ist das Sulfonierungsprodukt eines fettähnlichen Öles erwähnenswert, das bei der Vakuumdestillation des Tallöles, eines bei der Zellstoffgewinnung aus Kiefernholz abfallenden flüssigen Harzes, erhalten wird³. Auch aus Naphthensäuren⁴ und Cumaronharz⁵ hat man Türkischrotöl-ersatz herzustellen versucht.

Nach A. Grün⁶ werden zur Darstellung hochwertiger Türkischrotöle Ricinusöl oder andere Ester der Ricinolsäure in Lösung oder Suspension mit Chlorsulfonsäure behandelt, worauf das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und neutralisiert wird. Dadurch werden Ricinusöl, auch saure Olivenöle (Tournanteöle), in Türkischrotöle mit abnorm hohem Gehalt an Schwefelsäureestern übergeführt.

Nach anderen Patenten erzielt man sehr hochsulfonylierte Produkte mit großer Netzfähigkeit und Beständigkeit gegen Kalk-, Magnesiasalze, Säuren und Alkali

¹ Bei Verwendung von Kochsalz statt Glaubersalz soll durch die Bildung freier Salzsäure eine stärkere Spaltung des Sulfonats eintreten (H. Bertsch: *Ubbelohdes Handbuch*, 2. Aufl., Bd. 3, 1. Teil, S. 363), jedoch wird in der Praxis trotzdem vielfach mit Kochsalzlösung gewaschen.

² F. Erban u. A. Mobus: *Ztschr. Farbenind.* **6**, 169, 186 (1907); Lehn's Färberztg. **1907**, 225. F. Scurti und A. Fubini wollen geeignete Produkte aus Walfisch- und Dorschtran erhalten haben. *Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind.* **41**, 277 (1921).

³ Chem. Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger: D.R.P. 310541 (1915).

⁴ N. Chercheffsky: *Seifensieder-Ztg.* **38**, 791 (1911); E. Pyhälä: *Seifenfabrikant* **35**, 142 (1915); J. Davidsohn: *Seifensieder-Ztg.* **42**, 285 (1915).

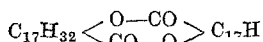
⁵ Dubois u. Kaufmann: *Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind.* **42**, 175 (1922).

⁶ A. Grün: D.R.P. 260748 (1911).

durch Sulfonieren in Gegenwart von Oxydationsmitteln¹, von Essigsäure und ihren Salzen², von hydrierten, mehrkernigen Kohlenwasserstoffen³, von Eisessig⁴, von Chloriden oder Oxychloriden des Phosphors⁵, durch Sulfonieren in Lösungsmitteln⁶, durch Behandeln der Öle mit Chloracetylchlorid-sulfonsäure⁷, durch Sulfonieren höherer Alkohole⁸ oder von Säureamiden⁹.

II. Chemischer Charakter.

Hauptbestandteile des echten, aus Ricinusöl gewonnenen Türkischrotöls sind Alkalisalze der Ricinolsäure und der Ricinolschwefelsäure. Da Schwefelsäure auf Ricinusöl nicht nur sulfonierend, sondern auch verseifend und kondensierend einwirkt, so finden sich in den Türkischrotölen¹⁰ außer dem Schwefelsäureester der Ricinolsäure $C_{17}H_{32}(OSO_3H) \cdot COOH$, dem Schwefelsäureester des Monoglycerids der Ricinolsäure $C_{17}H_{32}(OSO_3H) \cdot COOCH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2OH$ und des Diglycerids der Ricinolsäure $C_{17}H_{32}(OSO_3H) \cdot COOCH_2 \cdot CH(OCOC_{17}H_{32}OSO_3H) \cdot CH_2OH$ noch der Schwefelsäureester der Dioxystearinsäure $C_{17}H_{32}(OSO_3H)_2 \cdot COOH$ und als Kondensationsprodukte Diricinolsäure $C_{17}H_{32}(OH)COOC_{17}H_{32}COOH$, Dioxystearinsäure $C_{17}H_{33}(OH)_2 \cdot COOH$ und Lactide



außerdem freie Ricinolsäure und unangegriffene Glyceride. Nach Münch¹¹ finden sich in den hochsulfonierten Ölen auch echte Sulfosäuren, seiner Meinung nach ist der ausschließliche Träger der Schutzkolloidwirkung hochsulfonierter Öle die Gruppe $\geq C \cdot SO_3H$; Bertsch¹² bezweifelt die Stichtigkeit dieser Behauptung.

Nach Rieß¹³ scheint bei höherer Temperatur und längerer Einwirkungsdauer die Bildung freier COOH-Gruppen zuzunehmen, während die eigentliche Sulfonierung zurückgeht.

Die Sulfonierung der freien Ricinolsäure geht schwerer vonstatten als die des normalen Glycerids¹⁴, bei ersterer ist der Gehalt an Sulfat, an organisch gebundener Schwefelsäure und die Diricinolsäuremenge bei gleich starker Sulfonierung geringer, die Menge der freien Monoricinolsäure dagegen größer als bei sulfoniertem Neutralöl.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure und deren Glyceride verläuft weit einfacher; es entsteht dabei der Schwefelsäureester der Oxystearinsäure¹⁵ $CH_3(CH_2)_7CH(OSO_3H) \cdot (CH_2)_8COOH$, aus dem Saizew¹⁶ und Geitel¹⁷ die Oxystearinsäure isolierten. Bei der Sulfonierung soll die größtmögliche Menge Schwefel-

¹ Erba A.-G.: E.P. 292574, Dez. 1927.

² N. V. Chem. Fabrik Servo und M. D. Rozenbroek: E.P. 312283, Mai 1929.

³ H. Th. Böhme A.-G.: D.R.P. 487705, März 1925.

⁴ Flesch: E.P. 282626, Aug. 1927.

⁵ N. V. Chem. Fabrik Servo und M. D. Rozenbroek: E.P. 293690, Juli 1928.

⁶ Arne Godal: D.R.P. 382326, Jan. 1920.

⁷ I. G. Farbenindustrie: D.R.P. 501086, Jan. 1928.

⁸ Deutsche Hydrierwerke A.-G.: D.R.P. 535853 (1929); H. Th. Böhme A.-G.: E.P. 350432 (1930); I. G. Farbenindustrie A.-G.: F.P. 693814 (1930).

⁹ I. G. Farbenindustrie A.-G.: E.P. 341053 (1929); 343524 (1930).

¹⁰ Tschilikin: Lehn's Färbertztg. 1914, 419.

¹¹ Münch: Ztschr. angew. Chem. 43, 583 (1930).

¹² Bertsch: ebenda 43, 583 (1930). ¹³ Rieß: ebenda 43, 25 (1930).

¹⁴ Erban: Seifensieder-Ztg. 43, 309, 327 (1916).

¹⁵ Fahrion: Ztschr. angew. Chem. 27, 596 (1914).

¹⁶ Saizew: Journ. prakt. Chem. [2] 35, 372 (1887).

¹⁷ Geitel: ebenda 37, 81 (1888).

säureester entstehen, da dieser die Wasserlöslichkeit und die anderen für die Verwendung wichtigen Eigenschaften der sulfonierten Öle bedingt.

A. Grün und M. Woldenberg¹ haben als erste die Ricinolschwefelsäure aus Ricinolsäure und Chlorsulfonsäure in reiner Form dargestellt; Nishizawa und Sinozaki stellten sie aus Ricinolsäure und Schwefelsäure in Gegenwart von Äther dar². Winokuti und Nishizawa³ synthetisierten und untersuchten das reine Natriumsalz der Ricinolschwefelsäure und isolierten es aus mehreren im Handel befindlichen Türkischrotölen. Nishizawa und seine Mitarbeiter stellten auch Untersuchungen an über die Verseifung des Ricinolschwefelsäureesters und seines Natriumsalzes⁴, über die Eigenschaften der wässrigen Lösungen des Natriumsalzes⁵ und der sauren Alkalisalze⁶, sowie über den Mechanismus der Reaktion zwischen wässrigen Lösungen der Schwefelsäureester und ihrer Salze⁷ (s. auch S. 906).

Die Ricinolschwefelsäure ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar, die wässrige Lösung schäumt wie Seifenlösungen. Kochsalz, HCl oder H₂SO₄ fällen aus der wässrigen Lösung die Säure als schweres Öl ($d > 1$) aus, organische Säuren tun dies nicht. Die aus dem sulfonierten Öl ausscheidbaren Säuren sind um so schwerer, je stärker das verwendete Ricinusöl sulfoniert war. Beim Schütteln des Öles mit Wasser bilden sich, ähnlich wie bei den sog. wasserlöslichen Mineralölen, haltbare Emulsionen (s. S. 397 f.).

Kochendes Alkali greift die Ricinolschwefelsäure wenig oder gar nicht an; durch Erhitzen mit Mineralsäure wird sie in die Komponenten gespalten (teilweise schon durch Kochen mit Wasser). Die abgespaltene Ricinolsäure löst sich nicht in Wasser, ihre Dichte ist < 1 .

Die Monopolseife ist eine verseifte sulfonierte Ricinolsäure, und zwar eine saure Seife, von ungewöhnlichem Emulsionsvermögen, die auch in harten Wässern ohne Trübung löslich ist. Ähnlich zusammengesetzte Präparate sind die schon erwähnten hochsulfonierten Öle.

Wichtig ist bei der Wirkung des Türkischrotöls das Netzungsvermögen, das auf der Anwesenheit der Ricinolsäure, Ricinolschwefelsäure und ihrer Salze beruht⁸. Für Zwecke, wo es nur auf das Netzungsvermögen ankommt, wie beim Abkochen und Bleichen, Färben mit sauren und substantiven Farbstoffen, in der Apparatenfärberei, beim Mercerisieren, Schlichten usw., kann man zur Herstellung der sulfonierten Öle von den freien Fettsäuren ausgehen. Bei der eigentlichen Türkischrot- und Pararotfärberei dagegen scheint die Mitwirkung der Neutralfette zur Bildung eines guten Farblackes erforderlich zu sein.

Ricinolschwefelsaurer Kalk ist in Wasser schwer löslich⁹, das Magnesiumsalz dagegen löslich. Die Kalkseife bildet in Wasser eine anfangs kaum sichtbare, fein verteilte Suspension, die sich erst nach längerer Zeit zu Boden setzt.

¹ A. Grün u. M. Woldenberg: Journ. Amer. chem. Soc. **31**, 490 (1909).

² Nishizawa u. Sinozaki: Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**, 232B (1929); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **37**, 40 (1930).

³ Winokuti u. Nishizawa: Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**, 48B (1929); Nishizawa u. Winokuti: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 79 (1929).

⁴ Ebenda **36**, 97 (1929).

⁵ Nishizawa u. Winokuti: ebenda **37**, 33 (1930).

⁶ Nishizawa, Winokuti u. Kikuti: Journ. Soc. chem. Ind., Japan [Suppl.] **32**, 278B (1929).

⁷ Nishizawa, Winokuti u. Kikuti: ebenda **32**, 277B (1929).

⁸ Herbig: Seifensieder-Ztg. **42**, 186 (1915).

⁹ Pommeranz: Monatsschr. Textilind. **31**, 33 (1916).

Auf die ungenaue Beobachtung dieses Vorganges hatte sich die irrtümliche Meinung gegründet, daß alle, ricinolschwefelsaures Alkali enthaltenden, der Monopoleseife ähnlichen Seifen im Gegensatz zu gewöhnlichen Fettseifen mit gewöhnlichem Wasser bei Zimmertemperatur keine Niederschläge geben. Letzteres ist aber nur bei Monopoleseife und den hochsulfonierten Ölen der Fall (s. o.). Die anderen, dieser Seife ähnlich zusammengesetzten Seifen geben bei Zimmertemperatur mit gewöhnlichem Wasser Niederschläge, die sich erst in heißem Wasser — dies ist allerdings der in der Technik in der Regel in Betracht kommende Fall — lösen. Die Sulfonate solcher Fettsäurederivate, die keine Carboxylgruppe mehr enthalten, z. B. der Säureamide, sowie besonders diejenigen der höheren Fettalkohole, sind den Türkischrotölen in Kalk- und Säurebeständigkeit weit überlegen¹.

III. Prüfung².

a) Qualitative Prüfung auf Sulfonierung erfolgt durch Lösen von 2 g des Öles in 20 ccm absolutem Alkohol oder einer Mischung von absolutem Alkohol mit Äther. Von den ausgefallenen anorganischen Salzen wird abfiltriert. Das Öl wird nach Verdunsten des Lösungsmittels durch Kochen mit konz. HCl zersetzt. Im Säurewasser wird auf einen Gehalt an Schwefelsäure geprüft. Positiver Befund spricht für die Anwesenheit von sulfoniertem Öl, wenn nicht etwa alkohollösliche Sulfate organischer Basen zugegen sind.

b) Löslichkeit. Normales Türkischrotöl soll in wenig warmem Wasser klar oder schwach milchig löslich sein und auf Zusatz von 10 Vol. Wasser eine haltbare, nicht zu trübe Emulsion bilden. Als Vergleichsprobe dient ein anerkanntes Handelsprodukt. Die Probe muß gegen Phenolphthalein schwach sauer reagieren (andernfalls ist sie mit Essigsäure eben anzusäuern) und in verdünntem Ammoniak völlig löslich sein; diese Lösung soll auf Zusatz von viel Wasser klar bleiben.

c) Kalk-, Bittersalz- und Säurebeständigkeit. Mit hartem Wasser geben Türkischrotöle gewöhnlich Trübungen, hochsulfonierte Öle (s. auch o.) jedoch lösen sich darin ohne Fällung fettsauren Kalkes und bringen auch solche Fällungen, die beim Lösen gewöhnlicher Seifen in hartem Wasser entstehen, beim Erwärmen wieder in Lösung. Die Säurebeständigkeit der Türkischrotöle ist von Belang bei der Färbung mit sauren Farbstoffen.

Zur Bestimmung der Kalk-, Bittersalz- und Säurebeständigkeit verwendet man Lösungen von je 3 g neutralisiertem Öl in 1000 ccm H₂O. Je 500 ccm einer solchen Lösung bringt man in ein Becherglas von 85 mm l. W., an dessen Rückseite eine Schriftprobe mit 0,5 mm starken Linienzügen angebracht ist. Die verschiedenen Beständigkeiten ermittelt man nunmehr, indem man die in dem Becherglas befindliche Lösung mit den nachstehend angegebenen Flüssigkeiten titriert, bis die Trübung so stark wird, daß die Schriftprobe nicht mehr zu sehen ist. Als Maß der „Beständigkeit“ gilt die Anzahl ccm der Titrationsflüssigkeit, die bis zu diesem Punkte verbraucht werden.

α) Kalkbeständigkeit. Man titriert mit einer Lösung von 39 g CaCl₂ · 6 H₂O in 1000 ccm H₂O, äquivalent 10 g CaO im Liter = 1000 deutschen Härtegraden. Je 1 ccm der Lösung zeigt somit 2 deutsche Härtegrade an. In den meisten Fällen genügt je ein Versuch bei 60° und bei Zimmertemperatur.

β) Bittersalzbeständigkeit. Man titriert mit einer Lösung von 1000 g MgSO₄ · 7 H₂O in 1000 ccm H₂O bei Zimmertemperatur und bei 60°. Nach beendeter Titration läßt man die Flüssigkeit 24 h stehen und beobachtet, ob sich Öl oder Flocken ausscheiden. Beim Filtrieren durch normales Filtrierpapier soll auf dem Filter kein wesentlicher Rückstand verbleiben.

γ) Säurebeständigkeit. Man titriert mit 4-n H₂SO₄ (196 g H₂SO₄ im Liter) bei Zimmertemperatur, 60° und 100°. Die titrierten Flüssigkeiten bleiben zur Beobachtung mehrere Stunden stehen.

¹ Stadlinger: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39, 217 (1932).

² Vgl. Deutsche Einheitsmethoden (Wizöff), Nachtrag 1932.

d) Wassergehalt. Das Trocknen einer Probe von 2—4 g Rotöl geschieht mit hinreichender Genauigkeit nach der Fahrionschen Schnellmethode (s. S. 870), und zwar bis zum Auftreten der ersten Dampfwölkchen und einer Hautbildung¹, oder nach dem Destillationsverfahren (Wizöff); bei noch mineralsäurehaltigen (nicht neutralisierten) Ölen kann diese Bestimmung aber nicht ausgeführt werden.

e) Der Gesamtfettsäuregehalt ist ein wichtiges Kriterium des Wertes eines Türkischrotöls; er umfaßt alle ursprünglich im Öl vorhandenen und aus Fettschwefelsäuren durch Erhitzen mit Mineralsäuren abscheidbaren Oxyfettsäuren und etwaige andere Fettsäuren sowie Neutralfett.

Während auch Herbig als Prozentigkeit eines sulfonierten Öles den Prozentgehalt an Gesamtfettsäure ansieht, schreibt der Verband deutscher Türkischrotölfabrikanten² folgende Bewertung vor:

Ein p (z. B. 50)%iges handelsübliches Türkischrotöl ist ein Produkt, bei dessen Herstellung auf 100 kg Fertigware p (z. B. 50) kg sulfoniertes, gewaschenes Ricinusöl („Sulfonat“) verwendet wurden. Bei einem durchschnittlichen Gesamtfettsäuregehalt von 75% (Grenzen 72—76%) enthält ein solches Produkt also $75 \cdot p/100$ Gesamtfettsäure (im vorliegenden Beispiel also 37,5%, Grenzwerte 36—38%).

Die Bestimmung des Gesamtfettsäuregehaltes erfolgt am besten nach dem unten beschriebenen Ansätherungsverfahren³, für orientierende Bestimmungen auch mit hinreichender Genauigkeit nach der volumetrischen Methode. Die Wachskuchenmethode, s. S. 872, wird kaum noch angewendet.

6—8 g Öl werden mit 25 ccm Wasser und 50 ccm konz. HCl in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Kühler bis zur klaren Abscheidung des Fettes, mindestens aber 1 h, auf dem Drahtnetz über kleiner Flamme gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Äther im Scheidetrichter geschüttelt (Ätherschicht 200 ccm). Nach Trennung der Schichten wird das abgezogene klare Säurewasser zweimal mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden mehrmals mit je 20 ccm 10%iger sulfatfreier Kochsalzlösung säurefrei gewaschen⁴. In den Washwässern und dem Sauerwasser werden die löslichen Fettsäuren, die Gesamtschwefelsäure und evtl. Glycerin bestimmt.

Der Ätherauszug wird, nach Abdestillieren der Hauptmenge des Äthers, mit 50 ccm alkoholischer 1,0-n KOH $\frac{1}{2}$ h unter Rückfluß gekocht; dann werden etwa 30 ccm Alkohol von der Seifenlösung abdestilliert, 50 ccm Wasser zugesetzt und die unverseifbaren Bestandteile in üblicher Weise (S. 728) mit Äthyläther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird zur Entfernung von Seifenresten 3mal mit je 20 ccm Wasser gewaschen, die mit der Haupt-Seifenlösung vereinigt werden. Letztere wird zur Verjagung des Alkohols vollständig eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und mit 65 ccm 1,0-n HCl unter öfterem Umschwenken etwa 10 min auf 50° erwärmt. Bei längerem oder stärkerem Erhitzen besteht die Gefahr der Estolidbildung (s. S. 631). Die abgeschiedenen Fettsäuren werden in Äther aufgenommen und nach S. 729 weiter behandelt. Mit Rücksicht auf die Gefahr der Estolidbildung trocknet man sie jedoch nicht bis zur Gewichtskonstanz, sondern begnügt sich mit lstd. Trocknung bei 100—105°.

Von den erhaltenen Gesamtfettsäuren werden Jodzahl und Acetylzahl ermittelt. Ist erstere nicht merklich unter 70, letztere 140 oder höher (Lewkowitsch gibt

* ¹ Herbig: *Lehnes Färberztg.* 1914, Nr. 9.

² Krefeld 1921; vgl. *Chem.-Ztg.* 45, 560 (1921); *Ztschr. Dtsch. Öl-Fettind.* 41, 633 (1921).

³ Herbig: *Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind.* 13, 243 (1906); vgl. auch Fahrion: ebenda 28, 115, 261 (1921). Obige Vorschrift entspricht den Wizöffmethoden 1932.

⁴ Treten bei dieser Behandlung Emulsionen auf oder scheiden sich beim Ansäuern der Washwässer mit HCl fettartige Anteile ab, so deutet dies auf das Vorliegen von echten, durch Kochen mit HCl nicht spaltbaren Sulfonsäuren hin. Für die Untersuchung derartiger Produkte ist noch keine allgemein anwendbare Methode bekannt.

als unterste Grenze 125 an), so liegt wahrscheinlich reines Türkischrotöl aus Ricinusöl vor¹.

Die volumetrische Bestimmung wird mit genau 10 g hochprozentigem bzw. genau 20 g niedrigprozentigem Öl im verbesserten Büchnerschen Fettsäurebestimmungskolben durch 1std. Zerkochen mit 25 cem Wasser und 50 cem konz. HCl ausgeführt. Die Anzahl der gefundenen Kubikzentimeter Fett wird zur Umrechnung auf Gewichtsmengen mit dem spez. Gew. des Fettes bei 99° C (mittleres spez. Gew. etwa 0,9) multipliziert.

f) Bestimmung des Gesamt-SO₃-Gehaltes (SO₃ aus Alkalisulfat + Fettschwefelsäure). Im Sauerwasser, das bei der Gesamtfettsäurebestimmung nach e) erhalten wird, wird nach Vertreibung der Ätherreste, Neutralisierung mit Ammoniak (Indicator Methylorange) und Hinzufügung von 1 cem konz. HCl die H₂SO₄ als BaSO₄ quantitativ bestimmt und daraus die Menge SO₃ berechnet.

Nach Melvin De Grote, B. Keiser, A. F. Wirtel und L. T. Monson² findet man durch Zersetzen der sulfonierten Produkte mit Mineralsäure auch bei langem Kochen nicht die Gesamtmenge des organisch gebundenen Schwefels, da fast alle sulfonierten Öle kleinere oder größere Mengen nicht abspaltbaren organisch gebundenen Schwefel enthalten. Durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd (Parrsche Bombe) erhält man Werte für den Gesamt-Schwefelgehalt, die bis zu 50 % höher sind als die durch Kochen mit Mineralsäure erhaltenen. Bei Anwendung beider Methoden ergibt sich aus der Differenz der Gehalt an nicht abspaltbarem organisch gebundenem Schwefel.

g) An Alkali gebundene SO₃-Menge (vorwiegend Na₂SO₄) *.

In einem Scheidetrichter schüttelt man 5–7 g Öl (genau abgewogen) mit 10 cem gesättigter sulfatfreier NaCl-Lösung, 10 cem Äther und 15 cem Amylalkohol vorsichtig durch, zieht die klare Kochsalzlösung von der ätherischen Schicht ab und wäscht diese noch dreimal mit je 10–20 cem gesättigter Kochsalzlösung. In den auf 200 cem aufgefüllten Salzlösungen fällt man nach Ansäuern mit 1 cem konz. HCl die H₂SO₄ wie unter f) abzugeben.

K. Nishizawa und K. Winokuti³ schlagen vor, das sulfonierete Öl mit HCl gegen Methylorange anzusäuern und den HCl-Überschuß mit Natriumacetat abzustumpfen. Das auf diese Weise in Lösung erhaltene Natriumsalz des Ricinolschwefelsäureesters löst sich nicht in äther- bzw. alkohol- und ätherhaltiger NaCl-Lösung, so daß es durch Zusatz von NaCl, Äther und Alkohol (letztere im Verhältnis 2:1 bis 1:2) quantitativ ausgesalzen werden kann. In der sich hierbei klar absetzenden NaCl-Lösung (bzw. einem aliquoten Teil davon) wird die an Alkali gebundene Schwefelsäuremenge wie üblich als BaSO₄ bestimmt.

h) Bestimmung der organisch gebundenen Schwefelsäure erfolgt indirekt aus Differenz zwischen Gesamtschwefelsäure und anorganisch gebundener Schwefelsäure.

Schneller ausführbar ist die Titrationsmethode oder amerikanische Methode⁴, bei der 8–10 g des Öles durch 1std. Kochen mit 25 cem 2-n HCl oder H₂SO₄ am Rückflußkühler zersetzt werden. Nach Abkühlen des Gemisches und Zusatz von

¹ Siehe Gansel: Einfluß der Sulfurierung auf die Kennzahlen der Fettsäuren. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **36**, 284 (1929).

² Melvin De Grote, B. Keiser, A. F. Wirtel u. L. T. Monson: Ind. engin. Chem., Anal. Ed. **3**, 243 (1931).

* Wizzöff-Vorschrift.

³ K. Nishizawa u. K. Winokuti: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **38**, 1 (1931).

⁴ R. Hart: Journ. Ind. engin. Chem. **9**, 850 (1917); Journ. Amer. Leather Chemists' Assoc. **22**, 588 (1927); Hart: ebenda **15**, 404 (1920).

je 50 ccm konz. Kochsalzlösung und Äther wird der Überschuß der Säure mit 0,5-n KOH gegen Methylorange zurücktitriert. Von der Anzahl der hierfür verbrauchten Kubikzentimeter 0,5-n KOH subtrahiert man die Anzahl Kubikzentimeter 0,5-n KOH, die zur Neutralisation der zugesetzten 25 ccm 2-n Mineralsäure notwendig sind, und dividiert die Differenz durch die Öleinwaage (in g). Der Quotient wird als Wert „F“ bezeichnet¹. Bei niedrig sulfonierten und gleichzeitig alkalisch eingestellten Ölen kann „F“ negativ ausfallen.

Eine zweite Titration ist notwendig zur Bestimmung des zur teilweisen Neutralisation des Öles verwendeten Alkalis. 5–10 g Öl werden in Wasser gelöst und nach Zugabe von je 50 ccm konz. Kochsalzlösung und Äther mit 0,5-n HCl gegen Methylorange auf schwach sauer titriert. Die für 1 g Öl verbrauchte Laugenmenge (in Kubikzentimetern 0,5-n Lösung) wird als Wert „A“ bezeichnet. Aus den Werten „A“ und „F“ berechnet sich die Menge der organisch gebundenen Schwefelsäure zu $4(A + F)\% \text{ SO}_3$. Während nach Bauer², Rieß³ und Hart⁴ das Zersetzen entweder mit HCl oder mit H_2SO_4 ohne Veränderung der Resultate erfolgen kann, fanden De Grote, Keiser, Wirtel und Monson (l.c.), daß sich beim Zersetzen mit Schwefelsäure ein Teil des gebundenen Schwefels in nicht abspaltbaren Schwefel verwandeln kann, wodurch etwas zu niedrige Resultate erhalten werden können. Dieser Befund deckt sich mit den Beobachtungen Herbigs⁵.

i) Definition des Begriffes Sulfonierungsgrad⁶. Der Sulfonierungsgrad gibt an, wieviel Prozent der in einem Öl enthaltenen Gesamtfettsäuren sulfoniert sind, unter der willkürlichen Annahme, daß das gesamte organisch gebundene SO_3 in Form von Ricinolsäure-mono-schwefelsäure-ester vorliegt. Danach entsprechen 80 g SO_3 298 g Ricinolsäure. Durch Multiplikation der Prozente von organisch gebundenem SO_3 mit $298/80 = 3,73$ ergibt sich der als Ricinolsäure-mono-schwefelsäureester vorliegende Anteil der Fettsäuren zu $(3,73 \cdot \% \text{ org. geb. SO}_3)\%$ des Öles bzw. zu

$(373 \cdot \% \text{ org. geb. SO}_3 / \% \text{ Gesamtfettsäuren})\%$ der Gesamtfettsäuren.

k) Neutralfett und Unverseifbares (Wizöf-Vorschrift). Man trennt zunächst die neutralen Bestandteile von den freien Säuren, indem man 30 g Öl in 50 ccm Wasser löst, mit 20 ccm 25%igem Ammoniak und 30 ccm Glycerin versetzt und die Lösung 3mal mit je 100 ccm Äther ausschüttelt. Dann dampft man die 3mal mit je 20 ccm Wasser gewaschenen Ätherauszüge (Neutralfett, Unverseifbares, Lösungsmittel) ein und verseift das Neutralfett durch 1-std. Kochen mit 25 ccm alkoholischer 1,0-n KOH. Die Abtrennung der unverseifbaren Bestandteile und die Abscheidung der Fettsäuren erfolgen, wie unter e) (S. 905) beschrieben. Zur Berechnung der Neutralfettmenge multipliziert man das gefundene Fettsäuregewicht mit 1,0425 (für Ricinolsäure) bzw. 1,045 (für Ölsäure).

Nach De Grote, Keiser, Wirtel und Monson kann die Genauigkeit der Resultate durch die Anwesenheit von emulgierbarem Fett beeinträchtigt werden.

l) Organische Lösungsmittel (Wizöf-Vorschrift). 25 g Substanz werden in einem langhalsigen 500-ccm-Rundkolben in etwa 100 ccm Wasser gelöst, zur Umwandlung der schäumenden Alkaliseifen in nicht schäumende Kalkseifen mit CaCl_2 (nach Bedarf etwa 2–4 g) versetzt und erschöpfend mit Wasserdampf destilliert. Das in einer graduerten Vorlage aufgefangene Destillat wird zur vollständigen Abscheidung der Lösungsmittel mit Kochsalz versetzt. Das Lösungsmittel-Volumen wird abgelesen und durch Multiplikation mit dem (besonders zu ermittelnden) spez. Gew. des Lösungsmittels auf Gewichtsmenge umgerechnet.

¹ In der Originalvorschrift wird „F“ (ebenso „A“) in Milligramm KOH pro Gramm Öl ausgedrückt. Da aber in diesem Falle bei der Schlußumrechnung auf Prozent SO_3 wieder durch das Äquiv.-Gew. von KOH dividiert werden muß, erscheint eine solche Berechnung unnötig umständlich.

² Bauer: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **35**, 25 (1928); **36**, 102 (1929).

³ Rieß: ebenda **36**, 78 (1929). ⁴ Hart: ebenda **36**, 321 (1929).

⁵ Herbig: Seifensieder-Ztg. **55**, 134, 427 (1928).

⁶ Landolt: Mellindis Textiltber. **9**, 760 (1928); **10**, 230 (1929); Herbig: ebenda **10**, 47 (1929); Becker: ebenda **10**, 472 (1929); s. auch Wizöf-Methoden.

Wasserlösliche Lösungsmittel wie Methylhexalin sind — nach Abtrennung etwa bereits abgesetzter anderer Lösungsmittel — aus dem wässrigen Destillat erschöpfend auszuäthern und nach Trocknung der Ätherlösung mit Na_2SO_4 , Filtration und Verdampfen des Äthers $\frac{1}{2}$ h bei 60° zu trocknen und zu wägen.

Über die Erkennung der einzelnen Lösungsmittel vgl. S. 578 und 610. Es finden sich vor allem Benzin, Benzol, Terpentinöl, Tetralin, Methylhexalin und gechlorte Kohlenwasserstoffe, z. B. in Tetrapol, Terpinopol, Penterpol oder Lanadin.

m) Ammoniak- und Natrongehalt werden seltener festgestellt. Durch Ausziehen einer ätherischen Lösung von 10 g Öl mit verdünnter H_2SO_4 und Verarbeitung des Auszuges ermittelt man nach S. 882 den Ammoniakgehalt. Der Gehalt an Alkali ergibt sich wie in der Seifenanalyse (s. S. 877).

n) Acidität bzw. Alkalität. 5 g Öl, in 95 ccm destilliertem Wasser gelöst, werden mit 0,5-n KOH gegen Phenolphthalein bis zur Rosafärbung titriert. Alkalisch eingestellte Produkte werden in gleicher Weise mit 0,5-n H_2SO_4 bzw. HCl gegen Phenolphthalein auf farblos titriert. Außer der gewöhnlichen Berechnung der Acidität bzw. Alkalität auf 1 g Ausgangsmaterial ist in der Türkischrotöl-industrie auch die Berechnung des Säuregehaltes (freies Alkali kommt praktisch kaum vor) auf 1 g des Gesamtfettsäuregehalts üblich. Dieser „Aciditätswert“, der das Verhältnis der Menge der freien zu derjenigen der Gesamtfettsäuren charakterisiert, ist von einer etwaigen Verdünnung des Öles mit Wasser unabhängig.

o) Probefärben. Diese Prüfung gibt nur in geübten Händen verlässliche Resultate: Man tränkt Baumwolle mit einer neutralen oder mit Ammoniak gerade geklärten Lösung von 1 Teil Öl in 10–20 Teilen Wasser, trocknet, beizt schwach mit essigsaurer Tonerde und färbt in blautichigem Alizarin aus, oder man druckt Dampfrosa auf und macht die Farben in bekannter Weise durch Seifen, Avivieren usw. fertig. Zum Vergleich benutzt man ein Öl von bekannter Güte.

Die neuerdings zu großer Bedeutung gelangten sulfonierten Fettalkohole (z. B. Gardinol, Texapon, Melioran) können im wesentlichen nach den gleichen Methoden wie Türkischrotöle auf Gehalt an organisch und anorganisch gebundenem SO_3 , Gesamtfett (= Fettalkohol), Lösungsmitteln usw. untersucht werden. Eine Bestimmung freier oder gebundener Fettsäure kommt hier natürlich nicht in Frage.

Zum Ausschütteln der nach Abspaltung der Schwefelsäure erhaltenen höheren Alkohole empfehlen Lindner und Mitarbeiter¹, Petroläther statt Äther zu verwenden. Etwa vorhandene echte Sulfonsäuren können dann durch Ausschütteln der Petrolätherlösung mit 70 vol.-%igem Alkohol entfernt werden.

L. Leinölfirnis und Leinölstandöl für Anstrich- und Druckfarben.

(Unter Mitwirkung von H. Wolff.)

I. Technologisches.

Man unterscheidet Leinölfirnis und Standöl (Buchdruckerfirnis). Nach den Lieferbedingungen des Reichsausschusses für Lieferbedingungen ist „unter Leinölfirnis ein Leinöl zu verstehen, dessen natürliche Trocknungsfähigkeit durch Einverleiben von Trockenstoffen (Sikkativen) erhöht ist“. Standöl dagegen ist ein durch Erhitzen ohne Zusatz von Sikkativen zu Druckereizwecken verdicktes Leinöl, dessen Trocknungsfähigkeit nicht erhöht, sondern sogar verringert ist.

¹ K. Lindner, A. Russe u. A. Beyer: Fettchem. Umschau 40, 93 (1933).

1. Herstellung der Leinölfirnisse.

a) Durch Erhitzen (sog. Kochen) von Leinöl unter Zugabe von Metalloxyden, -acetaten und anderen Metallsalzen auf 180—280°. Insbesondere werden Blei-, Mangan- und Kobaltverbindungen verwendet (Bleioxyd, Bleimennige, Manganoxydhydrat, Mangandioxydhydrat, Braunstein, Kobaltoxyd und -oxydhydrat, Kobaltacetat usw.).

Die Metallverbindungen reagieren mit dem Öl unter Bildung von Metallseifen, die sich im Öl lösen. Erst diese Metallseifen wirken trocknungsfördernd und sind die eigentlichen Trockenstoffe. Die Metalloxyde usw. bezeichnet man deshalb als Trockenstoffgrundlagen.

b) Durch Lösen von in besonderem Arbeitsgang hergestellten Trockenstoffen im Leinöl bei Temperaturen von etwa 100—160°. Unter den Trockenstoffen sind besonderes wichtig die leinölsauren Salze (Linoleate), die harzsauren Salze (Resinate) und die naphthensauren Salze (Naphthenate, Soligentrockner) des Bleis, Mangans und Kobalts. Man unterscheidet gefällte Trockenstoffe, die durch Fällung von Lösungen der Alkaliseifen mit Metallsalzlösungen gewonnen werden, und geschmolzene Trockenstoffe, die durch Eintragen von Metalloxyden usw. in die geschmolzenen Fett- oder Harzsäuren oder auch in das erhitzte Öl erzeugt werden.

Meistens werden zwei Metalle miteinander kombiniert, und zwar besonders Blei und Mangan und Blei und Kobalt. Solche, zwei Metalle enthaltenden Trockenstoffe bewirken nicht nur eine schnellere Trocknung, sondern vor allem auch eine größere Unabhängigkeit der Wirkung von der Lufttemperatur und der Luftfeuchtigkeit.

Kobalt allein wird besonders da verwendet, wo eine Verfärbung der Anstriche zu vermeiden ist (weiße Farben), da sowohl Blei, als auch besonders Mangan zu Verfärbungen der Anstriche Anlaß geben.

Tabelle 191. Metallgehalte handelsüblicher Sikkative nach den Normen der Vereinigung deutscher Trockenstoff-Fabriken (D.T.V.).

Metall	Linoleat		Resinat		Soligen	
	geschmolzen	gefällt	geschmolzen	gefällt	fest	flüssig konz.
Blei . . .	31,0—34,0	31,0—32,0	11,0—12,0	22,0—23,0	30—31	—
Mangan . .	7,0—7,4	8,0—8,5	2,0—2,5	6,0—6,5	10—11	3,3—3,7
Blei-Mangan						
Pb . .	14,5—15,0	14,0—15,0	4,5—5,5	12,0—12,5	20—21	6,7—7,0
Mn. . .	2,7—3,2	2,7—3,2	1,0—1,5	2,5—3,0	4—4,5	1,3—1,5
Kobalt . .	2,2—2,5	9,2—9,5	2,2—2,5	6,2—6,5	12—12,5	4,0—4,5

Die geschmolzenen Trockenstoffe dürfen Kalk enthalten.

c) Durch Mischen von Leinöl mit Trockenstofflösungen in Terpentinöl, Testbenzin u. dgl., oft mit Zusatz von Leinöl. Die so bereiteten Leinölfirnisse müssen nach den Lieferbedingungen als „kalt bereitet“ bezeichnet werden, da „Leinölfirnis“ (ohne besondere Kennzeichnung) nur aus Leinöl und Trockenstoff bestehen, also kein Lösungsmittel enthalten darf.

d) Durch Einwirkung von elektrolytisch gewonnenem Sauerstoff auf erhitztes Leinöl oder Durchleiten von Luft oder Sauerstoff durch mit ultraviolettem Licht bestrahltes Leinöl können sikkativfreie, sog. „ozonisierte“ Firnisse gewonnen werden.

Zu a) bis c): Die Menge der Trockenstoffe darf nach den Lieferbedingungen bei der Herstellung nach a) höchstens 2% Metalloxyd, bei der Herstellung nach b) höchstens 5% Trockenstoff betragen. Die Ausdrücke „gekochtes Leinöl“ oder „doppelt gekochtes Leinöl“, die man früher auf die nach a) hergestellten Leinölfirnisse anwandte, bedingen nach den Lieferbedingungen nicht mehr eine besonders

Herstellungsweise, wenn diese nicht ausdrücklich zugesichert wurde, sondern können auch auf die nach b) hergestellten Leinölfirnisse angewendet werden, die auch gelegentlich als Präparatfirnisse bezeichnet werden.

2. Herstellung von Standöl.

Leinölstandöl (Dicköl, Buchdruckerfirnis, Lithographenfirnis) wird durch Erhitzen von Leinöl auf etwa 250 bis 300° hergestellt, und zwar in der Regel nicht mehr in offenen Kesseln, sondern in geschlossenen Apparaturen, vielfach auch unter Durchleiten oder Übersichten mit CO₂ (über die Veränderung des Leinöls beim „Standölkochen“ s. S. 664).

Mit dem Erhitzen steigen Viskosität und spez. Gew. (bis auf 0,99 bei sehr dicken Standölen), ebenso der Brechungsindex, dagegen sinkt die Jodzahl (bis zu etwa 65 bei sehr dicken Ölen)¹. Die Säurezahlen sind allgemein höher als die des verwendeten Leinöls und können bis auf 20—30 steigen. Oxysäuren finden sich, auch bei den in offenen Kesseln gekochten Standölen, nicht wesentlich mehr als beim rohen Leinöl. Marcussen fand in solchen Ölen im allgemeinen 1—4%, höchstens 9% Oxysäuren. Bei Standölen, die in geschlossenen Apparaturen hergestellt werden, dürfte die Menge der Oxysäuren kaum jemals mehr als 3—4% betragen.

Die Trocknungsfähigkeit der Standöle ist, wenigstens bei den höher viscosen, geringer als die des Leinöls; sie scheint auch von der Art des Kochens abzuhängen.

Zum geringeren Teil werden Standöle auch durch Einblasen von Luft in erhitztes Leinöl hergestellt; sie enthalten in solchen Fällen wesentlich mehr Oxysäuren (s. S. 927) als oben angegeben.

II. Anforderungen und Prüfungen.

1. Lieferbedingungen und Prüfvorschriften für Leinölfirnis, aufgestellt vom Reichsausschuß für Lieferbedingungen (RAL), Blatt 848 B:

Leinölfirnis muß klar oder nur mäßig getrübt sein. Stärkere, durch Kälte erzeugte Trübungen müssen beim Erwärmen auf etwa 40° verschwinden, so daß das Öl auch nach längerem Stehen bei Zimmertemperatur klar oder nur mäßig getrübt ist.

Die Farbe soll nicht dunkler sein als eine 0,02-n Jodlösung. Kennzahlen: $d_{20} = 0,928—0,960$; $n_D^{20} = 1,4790—1,486$; Säurezahl nicht über 12; Verseifungszahl 186—195.

Ein höherer Brechungsindex beweist zwar noch nicht die Unreinheit des Leinölfirnisses, ist jedoch verdächtig, da er durch einen zu hohen Gehalt an Resinaten verursacht sein kann (nicht muß). In diesem Falle muß man den Firnis verseifen und die erhaltenen Fett- und Harzsäuren nach Wolff-Schölze (doppelte Veresterung, gravimetrisch, s. S. 874) trennen. Die Menge der Harzsäuren und der gleichfalls zu bestimmenden Metalle darf zusammen nicht über 5% betragen (Fehlergrenze 0,5%).

Trocknungsprobe. Drei Tropfen Firnis werden auf eine Glasplatte 9 × 12 cm so aufgebracht, daß sie sich in etwa gleichen Abständen auf der kleineren Halbierungslinie befinden. Durch abwechselndes Verstreichen mit der Fingerkuppe in der Längs- und Querrichtung werden die Tropfen gleichmäßig verteilt; dann wird die Platte waagrecht der Luft ausgesetzt.

Das Trocknen soll möglichst bei 20°, jedenfalls nicht bei unter 18° und über 25° liegenden Temperaturen erfolgen, und zwar in zerstreutem Tageslicht. Nach 24 h soll der Film fest und mit einem Messer zu elastischen Spänen abschabbar

¹ Nach H. Wolff u. I. Rabinowicz: *Fettechem. Umschau* **40**, 115 (1933), entsteht im Anfang des Eindickungsprozesses bei Leinöl eine feste isomere Linolensäure, deren eine Doppelbindung jedoch gegen Wijssche Chlorjodlösung inaktiv ist.

sein. Die völlige Durchtrocknung braucht erst innerhalb 48 h zu erfolgen. Die Prüfung auf Trocknung geschieht nach Blatt RAL 840 A des Reichsausschusses für Lieferbedingungen.

2. Sonstige Prüfverfahren für Leinölfirnis.

Trocknungsprüfung. Für die Praxis ist nachstehend beschriebene Prüfung durch einfache Betastung mit dem Finger ausreichend. Der Trocknungsprozeß muß in all seinen Stufen verfolgt werden. Man fährt zunächst ganz behutsam über den Anstrich und kann dabei folgende Stufen der Trocknung unterscheiden: Anziehen (Antrocknen). Der Finger erfährt einen fühlbaren Widerstand.

Klebende Trocknung. Der Finger klebt beim Gleiten über die Oberfläche des Anstriches.

Staubfreie Trocknung. Der Finger gleitet ohne Widerstand über den Anstrich.

Um die nun beginnende Stufe des Durchtrocknens festzustellen, streicht man von Zeit zu Zeit mit sich immer mehr steigendem Druck mit dem Finger über die Fläche. Der Anstrich gilt als durchgetrocknet, wenn der Finger keinen Widerstand mehr erfährt und außerdem bei stärkstem Druck ein Fingerdruck nicht mehr sichtbar ist.

Zur Vermeidung subjektiver Fehler bei der Trocknungsprüfung sind verschiedene Vorschläge gemacht worden, die auf folgenden Prinzipien beruhen:

α) Nach Bandow¹ drückt man von Zeit zu Zeit einen Papierstreifen auf den Anstrich und stellt die Zeit fest, nach der keine Anstrichteilchen mehr an dem Papier haften. Dieses Verfahren wurde von Wolff² wie folgt präzisiert:

Auf das Papierstückchen wird ein Holzwürfel (Kantenlänge 2 cm) gestellt, der mit 20 g belastet wird. Nach 2 min wird die Belastung entfernt und das abgehobene Papier auf anhaftende Anstrichteilchen geprüft, bei farblosen Anstrichmitteln durch Einstauben mit Eisenoxyd. Bleiben keine Farbteilchen mehr am Papier haften, so kann der Anstrich als „staubtrocken“ angesehen werden. Zur Bestimmung des Durchtrocknens wird weiter mit 200 g belastet und schließlich mit 2000 g. Wenn bei dieser Belastung weder das Papier kleben bleibt, noch ein Eindruck auf dem Anstrich sichtbar ist, kann der Anstrich als durchgetrocknet gelten.

Eine ähnliche, aber vollständig automatisch ausgeführte Art der Prüfung geschieht bei dem Apparat von Hoepke³.

β) Bei dem Verfahren von Stange⁴ wird der Anstrich automatisch unter einem Trichter fortbewegt, aus dem ständig feiner Sand rieselt. Wenn der Sand nicht mehr auf dem Anstrich haftet, ist der Anstrich als staubtrocken anzusehen.

γ) Zur genaueren Verfolgung des Trocknungsverlaufes kann man nach Wolff⁵ auch von Zeit zu Zeit unter bestimmtem Druck ein Lederstück auf den Anstrich pressen und die zum Abreißen des Lederstückes erforderliche Kraft messen. Staubs-trocken ist der Anstrich, wenn die kleinste Kraft zum Abreißen genügt. Dann wird das Durchtrocknen ermittelt durch die Belastung, die noch einen Eindruck auf den Anstrich ergibt, und das Durchhärten endlich wird durch Anritzen des Anstriches mit einem Messer und Messung der Ritzbreite festgestellt.

Blom⁶ hat diese Meßart weiter entwickelt und einen automatisch registrierenden Apparat geschaffen.

δ) „Tropfenmethode“ von Wolff und Toeldte⁷. Diese beruht darauf, daß 1 Tropfen eines mit öllöslichem Farbstoff (z. B. Brillantscharlach) gefärbten Leinöls, der auf den trocknenden Anstrich gebracht wird, sich zu einem großen, im Verlauf der Trocknung immer kleiner werdenden Kreise ausbreitet. Kurz vor der „Staubs-trockenheit“ tritt das Minimum des Durchmessers auf. Der Trocknungsgrad zu

¹ Bandow: Chem.-Ztg. **29**, 990 (1905).

² Wolff: Laboratoriumsbuch für die Lackfarbenindustrie. Halle 1924.

³ Hoepke: Diss. Techn. Hochsch. Berlin 1929.

⁴ Stange: Farben-Ztg. **13**, 973 (1907/08).

⁵ Wolff: Kunststoffe **12**, 145 (1922); Farben-Ztg. **29**, 574 (1924).

⁶ Blom: Mitt. techn. Versuchsanstalt Zürich **8**, 58 (1929).

⁷ Wolff u. Toeldte: Farben-Ztg. **34**, 1060 (1929).

einem bestimmten Zeitpunkt während der Trocknung kann dann folgendermaßen definiert werden: Ist der größte, beim frischen Anstrich gemessene Durchmesser a , der kleinste, beim trockenen Anstrich gemessene Durchmesser b , der während der Trocknung gemessene Durchmesser c , so ist der Trocknungsgrad $(a-c)/(a-b)$.

Bei Lacken und Öl- bzw. Ölackfarben wird die Farblösung mit Testbenzin verdünnt.

Von anderen Anordnungen zur Bestimmung der Trocknungsfähigkeit seien noch die von Gardner¹ und Kempf² genannt.

b) Chemische Prüfungen. Eine Bestimmung der Jodzahl bei Leinölfirnis ist, da die Jodzahl durch Art und Dauer des Erhitzens bei der Herstellung mehr oder weniger erniedrigt wird, nur dann vorzunehmen, wenn festgestellt werden soll, ob der Leinölfirnis nur kurze Zeit auf niedrigere Temperaturen (hohe Jodzahl) oder längere Zeit auf höhere Temperatur (niedrige Jodzahl) erhitzt worden ist.

Bei zu niedriger Verseifungszahl empfiehlt es sich, die Menge des Unverseifbaren quantitativ zu bestimmen und den Firnis mit Wasserdampf zu destillieren, um festzustellen, ob flüchtige Lösungsmittel (kalt bereitete Firnisse) oder Verfälschung mit Mineralöl, Harzöl od. dgl. vorliegen.

Die Trockenstoffgrundlage ermittelt man durch Ausschütteln des in Äther gelösten Leinölfirnisses mit verdünnter Salpetersäure oder durch vorsichtiges Veraschen. Saure Auszüge bzw. Asche werden in üblicher Weise auf Metalle untersucht. Manche Trockenstoffe enthalten Kalk oder auch Zink, ersteren zur Neutralisation der geschmolzenen Sikkative, letzteres zur Härtung des Films.

Harz (Kolophonium) ist als zulässiger Trockenstoffbestandteil nicht zu beanstanden, wenn nicht ausdrücklich „harzfreier Leinölfirnis“ gefordert wird. Auch freie Harzsäure kann nicht beanstandet werden, wenn sie nicht diejenige Menge überschreitet, die Metallseifen auch dann enthalten, wenn sie mit neutralen Metallsalzen aus neutralen Alkaliseifenlösungen gefällt sind³.

Wenn harzfreier Firnis gefordert wird, so gibt die Storch-Morawski-Reaktion (S. 330) nur bei negativem Ausfall ein ausreichendes Kriterium für die Abwesenheit von Kolophonium. Bei positivem Ausfall der Reaktion muß der Firnis verseift werden. Durch Veresterung der aus den Seifen abgeschiedenen Säuren nach S. 874 sind dann die Harzsäuren zu isolieren und zu charakterisieren, insbesondere durch Gelatinieren der petrolätherischen Lösung der isolierten Harzsäuren bei Zugabe eines Tropfens Ammoniak.

Die deutsche Reichsbahn schreibt für die ihr zu liefernden Firnisse nicht nur Harzfreiheit vor, sondern auch negativen Ausfall der Storch-Morawski-Reaktion (ohne Rücksicht darauf, ob etwaige positive Reaktion von Kolophonium herrührt oder nicht). Als positiver Ausfall gilt dabei eine vorübergehende Violettfärbung mindestens von der Farbtiefe einer 0,001-n Permanganatlösung, wenn drei Tropfen Firnis mit 3 cem Essigsäure-anhydrid kalt vermischt und dann mit 1—2 Tropfen H_2SO_4 (1,53) versetzt werden.

3. Prüfung von Leinölstandöl.

a) Viscosität. Die zur Herstellung von Anstrichfarben und Farben für das graphische Gewerbe verwendeten Standöle besitzen, je nach dem Verwendungszweck, eine in sehr weiten Grenzen schwankende Viscosität.

Im Druckgewerbe werden Standöle verhältnismäßig geringer Viscosität für Kupferdruck, konsistentere Standöle beim Buchdruck und Steindruck und besonders zähe Standöle beim Druck mit Metallfarben (Goldblattfirnis) verwendet. In der Anstrichtechnik finden in der Regel mittelviscose Standöle Anwendung. Bestimmte Grenzen lassen sich nicht ziehen, da Besonderheit

¹ Gardner-Scheifele: Untersuchungsmethoden der Lack- und Farbenindustrie. Berlin 1929.

² Kempf: Ztschr. angew. Chem. 40, 1296 (1927).

³ Ellingson: Journ. Amer. chem. Soc. 36, 325 (1914); Wolff und Dorn: Chem.-Ztg. 45, 1086 (1921).

der Arbeit und Beschaffenheit der Farbkörper auch bei den einzelnen Anwendungsgebieten der Anstrich- und Drucktechnik Standöle so verschiedener Zähflüssigkeit verlangen, daß bestimmte Grenzen auch für die einzelnen Anwendungsgebiete nicht aufgestellt werden können.

Der Schweizerische Verband für die Materialprüfungen der Technik¹ unterscheidet nach der Viskosität E_{80} folgende Klassen:

I. 2—4; II. 4—10 und III. 10—60.

I und II sind als Bindemittel für Anstrichfarben und als Buchdruckfirnis und III als Lithographiefirnis verwendbar.

Die deutsche Reichsbahn schreibt für Leinölstandöl, das als Bindemittel für Deckfarben bei der Witterung ausgesetzten Eisenbauten dienen soll, eine Viskosität $E_{50} = 20 \pm 2$ vor.

Für den Einzelfall ist jedenfalls die Feststellung und Überwachung der Konsistenz der verwendeten Standöle von größter Bedeutung.

Das Englische Viscosimeter ist — trotz der Vorschriften des Schweizerischen Materialprüfungs-Verbandes und der Deutschen Reichsbahn — zur Firnisprüfung am wenigsten geeignet, da die Ergebnisse bei sehr zähen Ölen infolge der sehr hohen Fließdauer nicht sehr genau werden und eine etwa zur Abkürzung der Versuchsdauer vorgenommene Bestimmung bei höheren Temperaturen nicht ohne weiteres auf die Viskositätsverhältnisse bei niedrigeren Temperaturen schließen läßt.

Eine rohe Viskositätsprobe, die besonders während des Kochens angewendet wird, ist das subjektive Gefühl beim Verreiben eines Tropfens auf einer Glasplatte.

Bei einer weiteren einfachen Methode werden eine Standardprobe und der zu prüfende Firnis in zwei gleich weite Proberöhrchen gleich hoch eingefüllt, darauf wird gekippt. Aus der Schnelligkeit des Herabfließens an der Glaswandung wird ein Schluß auf das Viskositätsverhältnis gezogen.

Schon vollkommener ist eine Reihe von Apparaten, die auf dem Prinzip der aufsteigenden Luftblase beruhen. Es wird die Zeit gemessen, die eine Luftblase von konstanter Größe braucht, um in einem mit Firnis gefüllten Rohr bis zu einer Marke aufzusteigen. Wenn auch bei nicht zu konsistenten Firnissen durch Häufung der Einzelversuche brauchbare Ergebnisse erreicht werden sollen, so versagt das Verfahren doch bei sehr konsistenten Firnissen. Eine wesentliche Fehlerquelle entspringt aus der leichten Veränderlichkeit der Blasenform beim Aufsteigen.

Die genauesten Resultate ergeben die Methoden, die auf Messung der Kugelfallgeschwindigkeit beruhen².

α) Der Apparat von Stange, welcher in der Reichsdruckerei benutzt wird, dient für besonders exakte Feststellungen, ist aber wegen seiner Kostspieligkeit für allgemeinere Anwendung nicht geeignet³.

β) Apparat von Fischer⁴ in der verbesserten Form von Fischer-Kauschke⁵ vom Normenausschuß für das graphische Gewerbe als Meßapparat für die Firnisnormung vorgeschrieben (s. Abb. 206).

Eine Messingkugel oder für weniger viscose Firnisse eine Aluminiumkugel läßt man in einem Rohr fallen, das von einem mit Temperierflüssigkeit gefüllten Mantel umgeben ist. Die Temperierung erfolgt durch Warmwasserzirkulation (s. Abb. 206). Die Zeit des Fallens, bis die Kugel auf einen Stift aufschlägt, wird gemessen. Bei dunklen Firnissen wird in diesem Moment ein elektrischer Kontakt durch die Kugel geschlossen und dadurch eine Lampe zum Aufleuchten gebracht.

¹ Richtlinienblatt Nr. 31 vom 21. 2. 1930.

² Einen der ersten Apparate dieser Art hat E. Valenta: Chem.-Ztg. **30**, 583 (1906), vorgeschlagen.

³ Ausführliche Beschreibung dieses Apparates s. 6. Aufl. dieses Buches, S. 13/14.

⁴ Rob. Fischer: Seife **7**, 483 (1922).

⁵ Rob. Fischer u. Kauschke: Chem. Fabr. **3**, 454 (1930); Hersteller: Franz Huguershoff, Leipzig.

γ) Geeignet dürfte auch das Lawaczeck-Viscosimeter (S. 36) sein.

δ) Auch das Turbiviscosimeter von Wolff-Hoepke¹ hat sich als brauchbar erwiesen: Das Instrument besteht aus einem Rührer, der in das Öl eintaucht und an dessen Stiel eine kleine Seiltrommel befestigt ist. Ein an der Trommel aufgewickelter Faden läuft über eine Rolle und ist am freien Ende mit einem variablen Gewicht belastet. Durch das Fallen des Gewichtes wird der Rührer in Umdrehung versetzt. Die Geschwindigkeit der Umdrehung, gemessen an der Fallzeit des Gewichtes, ist als Maß für die Zähigkeit anzusehen. Statt die Fallzeit zu messen, kann man zweckmäßiger auch das für eine Fallzeit von 10 sec benötigte Gewicht feststellen.

Andere Methoden s. Seeligmann-Ziecke: Handbuch der Lack- und Firnisindustrie.

b) Die chemische Untersuchung der Standöle erstreckt sich vor allem auf die Bestimmung der Verseifungs- und Säurezahl. Die Verseifungszahl der Standöle weicht nicht wesentlich von der des Leinöls ab. Die Säurezahl handelsüblicher Standöle liegt zwischen etwa 6 und 20, jedoch kommen gelegentlich auch höhere Säurezahlen bis zu etwa 30 vor, die nur dann zu beanstanden sind, wenn sie die technische Eignung verringern (z. B. infolge Eindickens mit basischen Farbkörpern).

Bei zu niedriger Verseifungszahl ist mittels Wasserdampfdestillation auf flüchtige und nach Spitz-Hönig auf nicht flüchtige unverseifbare Stoffe zu prüfen.

Eine Bestimmung der Jodzahl ist, da diese von dem Grad und der Art des Verkochens abhängt, gewöhnlich überflüssig. Man kann jedoch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit aus der Jodzahl JZ₀ und dem Brechungsindex n_D^{20} des Standöls auf die Jodzahl des ursprünglichen Leinöls JZ₀ schließen:

$$JZ_0 = \frac{1000 n_D^{20} - 1485,5 + 0,11 JZ}{0,224}.$$

Ferner besteht nach Wolffs auf Grund der Lundschen Untersuchungen über die Beziehung der Kennzahlen von Fetten² angestellten Bestimmungen bei reinen Leinölstandölen folgende Beziehung:

$$2700 n_D^{20} - 1000 d_{20} - 0,143 JZ = 3045 \text{ (etwa } \pm 20 \text{)}.$$

Der Holzölgehalt kann nach der Methode von Marcusson (S. 738) oder aus dem Brechungsindex der Fettsäuren (S. 739), gegebenenfalls auch nach der Methode von J. Scheiber (S. 738) bestimmt werden. Jedoch ist eine sichere Bestimmung nicht immer möglich, da bisweilen alle drei Methoden versagen. Nur bei Übereinstimmung mindestens zweier Methoden ist ein einigermaßen sicheres Urteil möglich.

Eindickungsgefahr. Da Standöle bisweilen die Neigung haben, mit basischen, gelegentlich auch mit anderen Farbkörpern einzudicken, ohne daß sich diese Eigenschaft durch anormale Kennzahlen zu erkennen gibt, ist die Verträglichkeit des Standöls mit Farbkörpern praktisch zu prüfen.

¹ Hersteller: Hugo Keyl, Dresden-A. 1, Marienstr. 24.

² Lund: Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel 44, Heft 3 (1922).



Abb. 206. Viscosimeter nach Fischer-Kauschke.

M. Ölfarben und Kitte.

(Unter Mitwirkung von H. Wolff.)

I. Technologisches.

Ölfarben sind mit Ölfirnissen, besonders Leinölfirnis, angeriebene Farbkörper (Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopone, Eisenoxydrot usw.). Meistens enthalten die Ölfarben auch kleinere Mengen flüchtiger Verdünnungsmittel (Terpentinöl, Testbenzin usw.). Lackfarben (Emaillfarben) sind mit Lacken oder Standölen angeriebene Farbkörper; sie enthalten stets größere Mengen flüchtiger Verdünnungsmittel.

Glaserkitte sind Gemische von Schlammkreide mit Leinöl oder Leinölfirnis. Ein Zusatz von sog. Bergkreide (gemahlenem Kalkspat oder Kalkstein) ist zulässig, sofern er nicht die Beschaffenheit beeinträchtigt. Dagegen darf Glaserkitt weder Schwerspat noch Mineralöl oder andere Verschnittmittel enthalten. Für nicht als Glaserkitt bezeichnete Ölkitt kommen noch färbende Bestandteile, wie Graphit, Braunstein, Mennige hinzu und zur Erzielung einer geschmeidigeren Beschaffenheit bei sog. Asphaltkitten Asphalt, unter Umständen direkt Naturasphaltstein¹, z. B. von Limmer und Vorwohle, mit 6–12 % Bitumen.

Zur Beschleunigung des Trocknens des Kitts mischt man Bleiglätte, Zinkweiß oder Manganborat bei.

Pechmannscher Dachkitt, welcher früher hie und da benutzt wurde, enthält neben den Bestandteilen des Glaserkitts Paragummilösung, welche Elastizität und Widerstand gegen Feuchtigkeit bedingt.

Ein für optische Geräte usw. häufig benutzter Kitt ist Bleiglycerat, entstehend aus mit Glycerin angeriebener Bleiglätte, die nach wenigen Stunden erhärtet (s. S. 836). Ein plastischer Kitt aus 75 % Bleiglätte und 25 % Glykol erhärtet schon in 1–2 h, also früher als der entsprechende Glycerinkitt². Durch Verringerung des Glykolgehaltes läßt sich die Erhärtung noch weiter beschleunigen.

II. Analyse.

Die Analyse der Öl- und Lackfarben wird am besten nach den Richtlinien des DVM vorgenommen³.

1. Gehalt an flüchtigen Verdünnungsmitteln.

Etwa 50 g der Farbe werden nach gutem Durchmischen auf 0,1 g genau abgewogen und aus einem Rundkolben in bekannter Weise mit Wasserdampf destilliert (Kühlänge des Kühlers mindestens 60 cm). Das Destillat wird mittels eines Vorstoßes in eine graduierte, mit Abflaßhahn versehene Vorlage geleitet. Zweckmäßig benutzt man hierzu eine Bürette mit Zweiweghahn, an welchen man mittels Gummischlauchs ein gebogenes Glasrohr setzt (s. Abb. 207)⁴. Vor der Destillation gibt man einige Kubikzentimeter Wasser in die Bürette, um Abfließen von Lösungsmittel zu verhindern. Dann destilliert man bei einer Hahnstellung, die das angesetzte Rohr mit der Bürette kommunizieren läßt, so lange, bis das Volumen des übergegangenen Lösungsmittels innerhalb von 10 min nicht mehr zunimmt. Bei

¹ F. Horn: D.R.P. 154 220 (1902).

² Th. Goldschmidt A.-G.: D.R.P. 302 852 (1917).

³ Zwanglose Mitt. des DVM, Nov. 1927, Heft 10, 119–120.

⁴ Abb. 207 nach DVM, ebenda.

hinreichendem Fassungsraum der Bürette kann man die Destillation ohne Gefahr des Überlaufens ohne Aufsicht lassen:

Nach Beendigung der Destillation schließt man den Hahn zunächst völlig, nimmt der bequemer Handhabung wegen das angesetzte Rohr ab, läßt durch entsprechende Hahnstellung das Wasser abfließen, führt dann das Lösungsmittel in ein gewogenes Gefäß über und wägt abermals.

Die Hauptmenge des Lösungsmittels geht gewöhnlich sehr schnell schon bei Beginn der Destillation über. Es kommen aber, wenn auch selten, Fälle vor, in denen die Lösungsmittelmenge im Destillat auffällig langsam zunimmt. In solchen Fällen setzt man der Farbe im Destillierkolben einige ccm Salzsäure (1,125) zu.

Bei Gegenwart wasserlöslicher Lösungsmittel (Alkohol, Aceton) destilliert man aus einer besonderen Probe der Farbe das Lösungsmittel vorsichtig ohne Wasserdampf ab, schüttelt das Destillat sorgfältig mit wenig Wasser aus und bestimmt das spez. Gew. der abgetrennten wässerigen Schicht. Aus diesem kann man mit Hilfe der amtlichen Alkoholtabelle annähernd die Gesamtmenge der wasserlöslichen Lösungsmittel (ber. als Alkohol) berechnen.

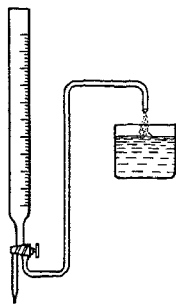


Abb. 207. Bürettevorlage zur Bestimmung von Lösungsmitteln in Lacken und Farben.

2. Pigmentgehalt.

Unter Pigment wird hier die Menge des Ätherunlöslichen verstanden, ohne Rücksicht auf die etwa durch Seifenbildung ätherlöslich gewordenen geringen Anteile des Pigments und, bei dem gewöhnlich benutzten einfacheren Verfahren a), auch ohne Rücksicht auf etwa unlöslich gewordene Anteile des Bindemittels (Linnoxyn). Nur wenn die Menge der letzteren schon äußerlich als besonders hoch erkennbar ist oder wenn eine genauere Bestimmung gewünscht wird, verfährt man nach b).

a) Einfaches Verfahren. In einem bei 50—60° getrockneten, gewogenen Erlenmeyerkölbchen verrührt man mindestens 5 g (genau gewogen) der gut durchgemischten Farbe zunächst mit einigen Kubikzentimetern Äther; dann gibt man etwa die 10fache Äthermenge (auf die Einwaage bezogen) hinzu und rührt wieder gut durch. Wenn sich das Pigment größtenteils gut abgesetzt hat, so filtriert man die Ätherlösung durch ein ebenfalls bei 50—60° getrocknetes, gewogenes Filter, ohne die Hauptmenge des Pigments auf das Filter zu bringen. Das zurückbleibende Pigment schüttelt man noch mindestens 4mal in gleicher Weise mit frischem Äther aus. Dann bringt man das Filter samt dem darauf befindlichen Pigment in den Erlenmeyerkolben zurück, trocknet bei 50—60° und wägt.

Wenn das Pigment nicht dazu neigt, durch das Filter zu laufen, so kann man es auch nach ein- oder zweimaligem Ausschütteln mit Äther vollständig auf das Filter bringen und dieses in einem gewöhnlichen Extraktionsapparat weiter extrahieren.

Macht die Filtration unter Verwendung von Äther Schwierigkeiten, so versucht man zuerst, mit Petroläther bessere Resultate zu erhalten. Bringt auch dieser keine Besserung, so benutzt man ein Lösungsmittelgemisch aus 10 Vol. Äther, 6 Vol. Benzol, 4 Vol. Methanol und 1 Vol. Aceton¹. In diesem Falle aber extrahiert man zum Schluß noch mindestens 2mal mit Äthyläther.

Statt durch Filtration kann man das Pigment auch zweckmäßig durch Zentrifugieren abtrennen. Man wägt die Farbe dann direkt in die genau gewogenen Zentrifugengläser ein und behandelt sie wiederholt mit den oben genannten Lösungsmitteln (Äther, Petroläther oder Lösungsmittelgemisch, zuletzt immer Äther), indem man die Farbe mit dem Lösungsmittel mittels eines steifen glatten Platin- oder Kupferdrahtes verrührt, zentrifugiert und die klar abgesetzte Lösung dekantiert. Zum Schluß trocknet man die Zentrifugengläser samt Inhalt bei 50—60° und wägt.

¹ Ist auch auf diese Weise keine einwandfreie Trennung des Pigments vom Bindemittel zu erzielen, so bestimmt man das Pigment indirekt (s. u.).

b) Genaueres Verfahren. Man führt zunächst die Bestimmung nach a) zu Ende; dann wägt man einen Teil des gewogenen Pigments ab, behandelt ihn mit 10 ccm salzsäurehaltigem Äther¹ zur Zersetzung schwerlöslicher Seifen, verdampft die Hauptmenge des Äthers, macht mit 0,5-n alkoholischer Kalilauge stark alkalisch, erwärmt zur Verseifung des Linoxyns einige Minuten auf 60—70° und filtriert die alkoholische Seifenlösung von unlöslichen (anorganischen) Pigmentbestandteilen ab. Aus der filtrierten Seifenlösung scheidet man nach Verdünnen mit Wasser in üblicher Weise die Fettsäuren mit Salzsäure ab. Die Fettsäuren werden in Äther aufgenommen und nach Trocknen, Filtrieren und Eindampfen der Ätherlösungen gewogen. Der wahre Pigmentgehalt berechnet sich dann folgendermaßen:

War die nach a) bestimmte Pigmentmenge $P\%$, die zur Bestimmung der organischen Beimengungen angewandte Pigmentmenge a g, die hierbei gefundene Menge organischer Stoffe b g, so ist der wahre Pigmentgehalt $P - bP/a\%$ oder $P(1 - b/a)\%$.

3. Bestimmung des nichtflüchtigen Bindemittels.

Sofern Bindemittel und Pigment nebeneinander zu bestimmen sind, werden die nach 2a) erhaltenen ätherischen bzw. petrolätherischen usw. Extrakte der Farbe in einem gewogenen Kolben vereinigt. Andernfalls ist ein solcher Extrakt in gleicher Weise (nur ohne Wägung des abgeschiedenen Pigments) besonders herzustellen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erhitzt man den Rückstand im Wasserbade unter Durchleiten von CO_2 bis zur Gewichtskonstanz (bzw. höchstens 2 mg Gewichtsabnahme nach $\frac{1}{4}$ std. Trocknen). Anstatt im CO_2 -Strom zu erhitzen, kann man den Kolben (dann Rundkolben) auch im Ölbad (180°) evakuieren und dann langsam erkalten lassen².

4. Indirekte Bestimmung von Pigment und Bindemittel.

Mitunter, besonders wenn das Pigment größere Mengen Pariser Blau enthält, lassen sich in der beschriebenen Weise Pigment und Bindemittel direkt nicht scharf voneinander trennen. Dann wird wie folgt gearbeitet:

Etwa 5 g der Farbe (genau gewogen) werden in einem Kolben (Inhalt etwa 250 ccm) mit 40—50 ccm 0,5-n alkoholischer KOH unter häufigem Umschütteln $\frac{1}{2}$ h am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Dann gibt man etwa 50 ccm Wasser hinzu, filtriert und wäscht einige Male mit 50%igem Alkohol nach. Aus dem Filtrat verdampft man den größten Teil des Alkohols, säuert dann mit Salzsäure an und extrahiert mit Äther.

Inzwischen behandelt man den Rückstand mit ätherischer Salzsäure, filtriert und wiederholt diese Behandlung noch mindestens dreimal, vereinigt die ätherische Lösung, wäscht sie dreimal mit etwa 15%iger Kochsalzlösung und trocknet mit Na_2SO_4 . Nach Verdampfen des Äthers wird der Rückstand wie beschrieben unter Durchleiten von CO_2 oder im Vakuum vom Rest des Lösungsmittels befreit.

Da sämtliche Fettsäuren sich jetzt im freien Zustande befinden, muß man das Gewicht des Rückstandes zur Umrechnung auf neutrales Öl mit dem Durchschnittsfaktor 1,05 multiplizieren.

Die Pigmentmenge wird nunmehr durch Abziehen der Summe der Prozentzahlen von flüchtigem Lösungsmittel und nichtflüchtigem Bindemittel von 100 ermittelt.

¹ 10 ccm Äther werden mit soviel Salzsäure (1,136) versetzt, wie sich ohne Abscheidung einer wässerigen Schicht zumischen läßt.

² Eine Schnellmethode zur angenäherten Ölbestimmung in Öl- und Lackfarben s. bei H. Wolff: Farben-Ztg. 28, 411 (1922). Bei asphalthaltigen Kittten ist eine Nachbehandlung des Extraktionsrückstandes mit heißem Chloroform zwecks völliger Lösung des Bitumens zu empfehlen.

N. Lacke und deren Bestandteile.

(Unter Mitwirkung von H. Wolff.)

I. Technologisches.

Man unterscheidet sog. „flüchtige Lacke“ und „Öllacke“. Flüchtige Lacke sind Lösungen von Harzen oder harzähnlichen Stoffen (Asphalt, Nitrocellulose usw.) in flüchtigen Lösungsmitteln; sie können auch geringe Mengen von Ölen oder Fettsäuren enthalten, ihre Trocknung erfolgt aber auch dann wesentlich nur durch Verdunsten des Lösungsmittels. Öllacke sind als Lösungen von Harzen in trocknenden Ölen anzusehen, die zur schnelleren Trocknung Sikkative und der bequemerem Auftragung wegen flüchtige Verdünnungsmittel, wie Terpentinöl, Testbenzin usw., enthalten. Die Trocknung erfolgt durch Verdunstung des Verdünnungsmittels und durch Oxydation und physikalische Veränderung des Ölanteils.

Bei den Öllacken unterscheidet man „fette“ und „magere“, je nachdem das Verhältnis Öl : Harz über etwa 1 : 1 oder wesentlich unter diesem Verhältnis liegt. Bei einem Verhältnis von etwa 0,7 : 1 bis 1 : 1 spricht man auch von „halb fetten“ Lacken. Nach der Art des Harzes unterscheidet man Harzlacke, die Kolophonium, meistens als Kalksalz oder Glycerinester, enthalten (Harzesterlacke), Kopallacke, Kunstharzlacke und ölhaltige Asphaltlacke. Im Ölanteil bildet im allgemeinen Leinöl die Hauptmenge, daneben wird auch vielfach Holzöl verwendet, besonders bei schnell trocknenden Öllacken, sodafesten Lacken und anderen Spezialerzeugnissen.

Die zu immer größerer Bedeutung gelangenden Nitrocelluloselacke haben auf dem Gebiet der Autolackierung die Öllacke fast völlig verdrängt und finden auch ausgedehnte Anwendung bei der Holzlackierung, wo sie an die Stelle der früher hauptsächlich verwendeten Spritlacke getreten sind. Die modernen Nitrocelluloselacke enthalten neben Nitrocellulose meistens größere Mengen an Weichmachern, d. h. flüssigen oder niedrig schmelzenden schwer flüchtigen organischen Verbindungen, z. B. Ricinusöl, Trikresylphosphat, Phthalsäure-ester, Sipalin (Adipinsäure-hexalin-ester), die meistens ein gutes Lösungsvermögen für Nitrocellulose aufweisen, ferner Harze und neben den eigentlichen Lösungsmitteln (Amyl- und Butylacetat, Essigester, Aceton, Glykoläther usw.) Verdünnungsmittel, sog. „Nichtlöser“, wie Toluol, Benzin u. a. m.

Mit der ausgedehnten Verwendung der Nitrocelluloselacke hat auch das Spritzverfahren an Bedeutung zugenommen, das allerdings auch bei Öllacken und Öllackfarben, auch Ölfarben angewendet wird.

II. Technologische Prüfung¹.

Neben Feststellung der äußeren Eigenschaften, wie Klarheit, Färbung usw. sind folgende Prüfungen besonders wichtig:

¹ Ausführliche Angaben über die Prüfung und Analyse von Lacken s. Seeligmann-Zieke: Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, 4. Aufl., 1930. S. 840—925.

1. Auftragbarkeit, Ausgiebigkeit.

Die Auftragbarkeit ist an nicht zu kleinen Probetafeln (möglichst nicht unter 50 · 25 cm) aus blankem Eisenblech, Holz, je nach Verwendung, durch sachgemäßes Streichen oder Spritzen, gegebenenfalls auch durch Tauchen, praktisch zu prüfen, je nach der in Frage kommenden Verwendungsart. Zur Bestimmung der Ausgiebigkeit wird zunächst ein mit dem Lack gefülltes Gefäß zusammen mit dem zum Streichen benutzten Pinsel gewogen, dann wird gestrichen und schließlich Lackgefäß, nebst Pinsel zurückgewogen. Wägen der Platten vor und nach dem Streichen ist nicht zu empfehlen, da selbst bei schnellem Arbeiten schon bedeutende Mengen Verdünnungsmittel während des Streichens verdunsten, Streichbarkeit und Ausgiebigkeit hängen wesentlich von der Beschaffenheit des zu streichenden Materials ab.

2. Trocknung.

Die Trocknung kann wie bei Firnissen bestimmt werden (s. S. 910). Der letzte Verlauf der Trocknung, die Erhärtung wird entweder durch Ritzen mit dem Fingernagel oder mit Bleistiften¹ verschiedener Härte unter gleichem Druck ermittelt,

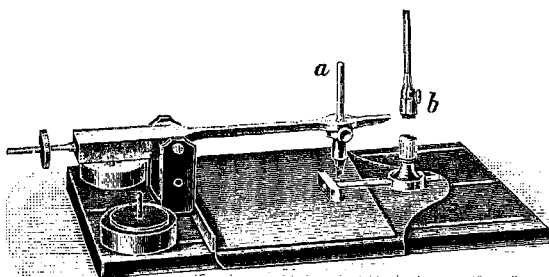


Abb. 208. Lackhärte- und Reibungsprüfer nach Clemen.

oder zwecks Erlangung zahlenmäßiger Angaben auf dem Lackhärteprüfer von Clemen² (Abb. 208) oder Kempf³. Bei ersterem prüft man die Ritzerscheinungen, welche eine mit einem bestimmten Gewicht belastete, auf einem Punkte aufsitzende Messerschneide auf der getrockneten, unter der Schneide entlang gezogenen Lackschicht hervorruft. Nach der Art der Ritzerscheinungen (Splittern usw.) sowie der Höhe der Gewichte wird die Härte bzw. Widerstandsfähigkeit der Lackschicht beurteilt. Harte elastische Lacke werden nur eingedrückt, elastische fette Lacke werden glatt durchschnitten unter Bildung von mehr oder weniger langen, oft sich rollenden Spänen. Harte magere Lacke geben muschlige, bröcklige Splitter infolge Zerstörung des Auftrichs.

3. Elastizität.

Diese wird am einfachsten durch Biegen lackierter Blechstreifen um zylindrische Dorne von verschiedenen Durchmessern (etwa 3; 5; 10 und 20 mm) geprüft. Dabei ist nicht nur der Durchmesser des Dorns, um den die Lackschicht sich gerade noch ohne Rißbildung biegen läßt, ein Maß für die Elastizität, sondern auch die Art der Risse (geringe oder starke Rißbildung, Abplatzen von Lack an den Rißstellen usw.).

4. Abreibbarkeit.

Die für viele Lacke wichtige Festigkeit gegen Abreiben läßt sich durch Fallenlassen von Sand (Normensand) aus bestimmter Höhe (zweckmäßig 1,5 m) feststellen.

¹ Wolff u. Wilborn: Farben-Ztg. 34, 2721 (1929).

² Clemen: ebenda 24, 412 (1919); Hersteller: Hugo Keyl, Dresden.

³ Kempf: Ztschr. angew. Chem. 40, 1296 (1927).

Die zum Durchschleifen einer Lackschicht benötigte Sandmenge, berechnet auf eine Schichtdicke von 0,1 mm, kann als Maß für die Abreibbarkeit gelten.

5. Wasserbeständigkeit¹.

Zur Prüfung auf Wasserbeständigkeit von Farben und Lacken ist auf einer gut gereinigten Glasplatte und einem mit Sandstrahl oder mit Stahlbürste und dann mit Schmirgelpapier entrosteten glatten Eisenblech ein Anstrich mit dem zu prüfenden Material auszuführen². Bei gut verlaufenden Emailen und Lacken genügt im allgemeinen ein einmaliger Anstrich, bei nicht gut verlaufenden Anstrichstoffen ist nach 24 h langem Trocknen bei etwa 20° ein zweiter Anstrich auszuführen. 48 h nach der letzten Auftragung sind die Anstriche in ein mit Wasser gefülltes Gefäß so zu stellen, daß etwa die Hälfte des Anstriches vom Wasser bedeckt ist. Das Wasser kann Leitungswasser sein, muß aber durch vorheriges Auskochen von Calciumbicarbonat befreit werden. Die Anstriche sind täglich daraufhin zu beobachten, ob sie sich weiß färben, weich werden oder sich sonstwie verändern.

Zweckmäßig wird ein zweiter Versuch in der Weise ausgeführt, daß jeden zweiten Tag die Anstriche aus dem Wasser genommen und an der Luft getrocknet werden. Bei dieser Prüfung wird dann der evtl. eintretende Rückgang der Weißfärbung, das Wiedererhärten usw. beobachtet.

6. Sodabeständigkeit.

Auf möglichst glattem, wie oben entrostetem Eisenblech ist ein Anstrich mit dem als sodafest beanspruchten Material auszuführen. Nach 48std. Trocknen bei 20° ist das Blech ungefähr zur Hälfte in eine auf 50° erwärmte Sodalösung (50 g Na_2CO_3 in 1 kg Wasser) einzutauchen. Das Blech muß 1 h lang unter Einhaltung der Temperatur von 50° ($\pm 2^\circ$) in der Sodalösung bleiben; sodann ist 1 min lang mit einem kräftigen Wasserstrahl abzuspritzen. Der Anstrich darf sich dabei nicht ablösen³. Nach dem Trocknen darf der Glanz der eingetauchten Hälfte nicht wesentlich verschieden von dem der nicht eingetauchten Hälfte sein. Keinesfalls darf aber ein stärkeres Mattwerden eintreten, auch dürfen keine wesentlichen Verfärbungen eingetreten sein.

7. Säurebeständigkeit.

Auf einer wie oben gut entrosteten Eisenblechtafel ist ein Anstrich mit dem zu prüfenden Anstrichstoff auf beiden Seiten des Blechs auszuführen. Nach 48std. Trocknen bei Zimmertemperatur von 20° sind die Ränder des Blechs durch Eintauchen in geschmolzenes Paraffin zu paraffinieren. Sodann sind die Bleche so in Schwefelsäure (Akkumulatorensäure, $d = 1,21$) zu tauchen, daß sie zur Hälfte von der Säure bedeckt sind. Nach 24std. Verbleiben in der Säure sind die Anstriche 1 min lang mit einem kräftigen Wasserstrahl abzuspritzen und an der Luft trocknen zu lassen. Nach erfolgter Trocknung darf sich die eingetauchte Hälfte weder im Glanz noch im Farbton wesentlich von der nicht eingetauchten Hälfte unterscheiden.

III. Analyse.

1. Bestimmung und Untersuchung des Lösungsmittels.

a) Flüchtige Lacke. Die Menge des Lösungsmittels wird am besten durch Bestimmung des Verdunstungsrückstandes ermittelt. 2–3 g Lack werden in eine Schale mit flachem Boden (Petrischale) von etwa 9 cm Ø eingewogen und zur

¹ Nr. 5–7 nach den Einheitsverfahren für die einfache Prüfung von Farben und Lacken, RAL. Blatt 840 A 2.

² Farben, die ausdrücklich für Holzanstriche bestimmt sind, sind statt dessen auf glatt gehobeltes trocknes Kiefernholz aufzustreichen. Hierbei ist darauf zu achten, daß auch die Rückseite und die Kanten sorgfältig gestrichen werden.

³ Geringes Ablösen unmittelbar am Rande ist bei Holzanstrichen ohne Bedeutung.

Erzielung gleichmäßiger Verteilung mit einem leicht verdunstenden Lösungsmittel (Alkohol bei Spritlacken, Essigester oder Aceton bei Celluloseesterlacken) verdünnt. Nach Abdunsten des Lösungsmittels auf dem Wasserbad wird der Rückstand bei 90—100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zur Untersuchung des Lösungsmittels wird aus einer größeren Menge Lack aus dem Ölbad das Lösungsmittel abgetrieben, wobei man nicht über 150° hinausgehen darf. Der im Destillationsrückstand noch verbleibende Rest des Lösungsmittels kann noch mit Wasserdampf abgetrieben werden.

Im Destillat trennt man zunächst die wasserlöslichen Anteile [Alkohol, Aceton, Methyl- und Äthylacetat (teilweise)] durch Ausschütteln mit etwa 20%iger Kochsalzlösung ab. Aus der Kochsalzlösung werden die in Lösung gegangenen Lösungsmittel wieder abdestilliert und durch spezifische Reaktionen nachgewiesen. Im wasserunlöslichen Teil werden durch Ausschütteln mit H_2SO_4 (1,78) die Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe bestimmt, die in der Schwefelsäure unlöslich sind. Spez. Gew., Siedetemperatur, Brechungsindex, Chlorprobe geben weitere Aufschlüsse über die Natur der in H_2SO_4 unlöslichen Lösungsmittel.

Verseifungszahl und Acetylzahl des wasserunlöslichen Teils oder einzelner Fraktionen desselben geben Aufschluß über das Vorhandensein und die Art von höheren Alkoholen und deren Estern. Höhere Ketone können mittels der Bisulfitverbindungen abgeschieden werden.

b) Bei Öllacken, die fast immer nur wasserunlösliche Lösungsmittel enthalten, bestimmt man die Menge der Lösungsmittel durch Wasserdampfdestillation wie bei Ölfarben (S. 915). Die Analyse kann nach Maßgabe der auf S. 603 f. geschilderten Methoden vorgenommen werden. Es kommen vornehmlich in Betracht: Terpentinöl, Holzterpentinöl, Kienöl, Benzin, Benzolkohlenwasserstoffe, Tetralin und Dekalin.

2. Feststellung der Lackkörper.

a) Spritlacke. Man dampft den größten Teil des Lösungsmittels auf dem Wasserbade ab und entfernt den Rest desselben im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur. Mit dem völlig vom Alkohol befreiten Rückstand stellt man Löslichkeitsversuche an: Kolophonium geht in Benzin fast völlig in Lösung, Kopal nur wenig, dafür aber fast völlig in Äther. Kopal sowie Sandarak lassen sich durch Fällung mit Eisessig aus konz. alkoholischer Lösung erkennen. Schellack geht beim Erwärmen mit etwa 5%iger Boraxlösung in Lösung, wobei die Lösung eine bläulich-rote Farbe annimmt, wenn nicht gebleichter Schellack vorliegt. Dieser ist durch einen Chlorgehalt des aus der Boraxlösung mit verdünnter H_2SO_4 wieder ausgefällten Harzes zu erkennen. Säurezahl und Verseifungszahl, gelegentlich auch die Fluoreszenz im UV-Licht geben weitere Anhaltspunkte.

b) Nitrocelluloselacke. Man fällt aus dem gegebenenfalls eingeeengten Lack zunächst die Nitrocellulose mit Benzin aus. Die ausgefällte Nitrocellulose, die oft noch Harz enthält, besonders wenn dies in Benzin unlöslich ist, wird mit Essigester wieder in Lösung gebracht und mit Benzol, gegebenenfalls unter Zusatz von etwas Benzin, wieder ausgefällt, getrocknet und gewogen. Der Sicherheit halber kann noch eine Stickstoffbestimmung gemacht werden. Normale Nitrocellulosen haben N-Gehalte von etwa 11,3—12,3%, alkohollösliche Sorten auch weniger, bis zu etwa 10,5% herab.

Durch Eindampfen der Filtrate von den Nitrocellulosefällungen und vorsichtiges Trocknen erhält man die Summe von Weichmachungsmitteln und Harz. Die Menge des Harzes erfährt man wenigstens annähernd, wenn man die Mischung des Harzes und Weichmachers verseift und das Harz aus der Seifenlösung ausfällt. Das ausgefällte Harz, das bei Gegenwart von Phthalaten als Weichmachungsmitteln Phthalsäure, bei Phosphorderivaten (Trikesylphosphat) Phenole enthält (die übrigens auch aus manchen leichter spaltbaren Kunstharzen stammen können), wird zunächst mit Wasserdampf destilliert, dann abgetrennt, getrocknet und gewogen.

c) Öllacke. Die ätherische Lösung des Rückstandes der Wasserdampfdestillation wird mit alkoholischer KOH neutralisiert und nach Zugabe von wenig überschüssiger KOH mit Wasser ausgeschüttelt. In die wässrige Lösung gehen die Seifen der freien Harzsäuren und auch Fettsäuren über, die meistens nur in geringer Menge

vorhanden sind, auch ein Teil der an Schwermetalle (Sikkativgrundlagen) gebundenen Harz- oder Fettsäuren, die aber nur einen kleinen Prozentsatz ausmachen. Die organischen Säuren werden durch Ansäuern der Seifenlösung mit Mineralsäure und Ausäthern isoliert, können gewogen und nach den unten stehenden Gesichtspunkten weiter geprüft werden.

Die von den freien Fett- und Harzsäuren befreite ätherische Lösung des Lackkörpers wird nunmehr mit verdünnter HCl geschüttelt, wobei die gehärteten Harze (Calcium- und Zinkresinat) und Sikkative zerlegt werden. Nach Auswaschen der HCl extrahiert man wieder mit KOH und Wasser, wobei die in Freiheit gesetzten organischen Säuren, vornehmlich aus Harzsäuren bestehend, in die alkalisch-wässrige Lösung übergehen. Man erhält so die an anorganische Bestandteile gebundenen Harzsäuren, namentlich aus dem gehärteten Kolophonium und den Sikkativsalzen. Die ätherische Lösung, die dann noch die Neutralstoffe enthält, und zwar Harzester, Öle und unverseifbare Stoffe, verseift man und isoliert die unverseifbaren Stoffe nach üblicher Methode (S. 114). Die Seifen zersetzt man, wobei man bei Vorliegen von Phenolkondensationsharzen bisweilen (aber nicht immer) Phenolgeruch wahrnimmt. Falls dieses zugegen ist, trennt man nach Abdestillieren des Phenols mit Wasserdampf die Fett- und Harzsäuren durch Veresterung der ersteren (s. S. 874). Brechungsindex und Kennzahlen der aus den Estern wiedergewonnenen und mit Petroläther von den „Oxysäuren“ abgetrennten Fettsäuren lassen auf die Art des Öles schließen, wobei man aber die beim „Lackkochen“ eingetretenen Veränderungen (Polymerisation und Oxydation) in Betracht ziehen muß. Auch die Harze erleiden durch das Schmelzen bei der Öllackbereitung starke Veränderungen.

Die Harzsäuren aus den verschiedenen Extrakten sind weiter auf das Vorhandensein von Kopalen und Bernstein zu prüfen durch Behandeln mit 80- bis 85%igem Alkohol, der Kolophonium völlig löst, von Kopalen und Bernstein aber stets einen größeren Anteil, oft fast alles, ungelöst läßt. Kolophonium wird ferner erkannt durch positiven Ausfall der Storch-Morawski-Reaktion, sowie durch Bildung des gallertartigen kolloidalen Ammonsalses, wenn man eine Lösung des harzigen Rückstandes in Benzin mit einigen Tropfen Ammoniak schüttelt.

Sikkativgrundlagen und andere anorganische Bestandteile (Kalk, Zink) bestimmt man am besten in einem besonderen Teile der Probe, indem man etwa 10 g verascht und die Asche nach den üblichen Methoden untersucht.

Für genauere Angaben über die Analyse der Lacke sei auf das Laboratoriumsbuch von Wolff (l. c.) verwiesen.

3. Analyse der zur Lackherstellung benutzten Harze¹.

a) Natürliche Harze (Eigenschaften s. Tabelle 192, S. 924).

Kolophonium (S. 611) ist durch Löslichkeit in kaltem Essigsäure-anhydrid gut von Kopalen und Sandarak, weniger gut von anderen Harzen zu unterscheiden. Die kalt bereitete Lösung in Essigsäure-anhydrid gibt auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure (1,53) Violettfärbung (Storch-Morawskische oder Liebermann-Morawskische Reaktion); die Reaktion ist aber nicht eindeutig.

Bestimmung der Säurezahl.

α) Bei Abwesenheit von Seifen.

3—4 g gepulvertes Harz werden in 200 ccm eines Gemisches von Benzol und absolutem Alkohol am Rückflußkühler gelöst und nach dem Erkalten, ohne etwa Ungelöstes abzufiltrieren, mit 0,1-n KOH titriert. Als Indikatoren haben sich hierbei Alkaliblau 6 B und Thymolphthalein bewährt.

Für sehr dunkle Harze, bei welchen sich nach vorstehendem Verfahren der Indicatorumschlag nicht gut beobachten läßt, empfiehlt E. Stock² das

¹ Vgl. A. Tschirsch: Die Harze und Harzbehälter. 2. Aufl. Leipzig 1906; H. Wolff: Die natürlichen Harze. Stuttgart 1928; Dieterich-Stock: Analyse der Harze. Berlin 1930.

² E. Stock: Farben-Ztg. 34, 1727 (1929).

folgende sog. „Albert-Verfahren“¹, bei welchem der Umschlag stets mit genügender Schärfe zu beobachten sein soll:

10 g Harz werden in 100 ccm eines neutralisierten Gemisches aus 2 Teilen Benzol und 1 Teil Spiritus gelöst. Dann werden 50 ccm einer heißgesättigten, erkalten und neutralisierten Kochsalzlösung zugegeben, sowie 15–20 g gepulvertes Kochsalz, zum Schluß noch 20 Tropfen einer 1%igen Phenolphthaleinlösung. Man titriert mit wässriger 1,0-n NaOH unter oftmaligem starken Schütteln bis zum Auftreten einer schwachen Rosafärbung in der Kochsalzlösung. Nachdem man dann nochmals so viel Kubikzentimeter neutralisierten Spiritus zugegeben hat, wie man bisher Kubikzentimeter Lauge zum Titrieren verbrauchte, gibt man mehr 1,0-n NaOH hinzu, bis eine intensive carminrote Färbung auftritt, und titriert dann mit 1,0-n H₂SO₄ zurück, bis die intensive Färbung in schwaches Rosa umschlägt.

β) Bei Gegenwart von Seifen.

Harzalkalkseife (gehärtetes Harz) ergibt bei Titration in Benzol-Alkohol-lösung mit Alkali basische Kalkseife, die, weil sie in Benzol-Alkohol nicht dissoziiert, auch nicht mit Phenolphthalein reagiert. Deshalb versetzt man zur Titration mit Wasser, so daß der Alkohol 50%ig wird, oder arbeitet von Anfang an nach S. 384.

Bei Gegenwart von Tonerde-, Eisen-, Mangan-, Bleiseifen usw. bilden sich beim Titrieren mit alkoholischer Lauge basische Salze, die aber auch bei Gegenwart von Wasser nicht mehr dissoziieren und gegen Phenolphthalein reagieren. Eine exakte Bestimmung des Säure- und Seifengehaltes ist in diesem Falle nicht durchführbar (s. auch S. 384).

Bernstein, ein fossiles Harz von *Pinus succinifera*, enthält als Hauptbestandteile 65% Succinoresen C₂₂H₃₆O₂ und 12% Succino-abietinsäure C₄₀H₆₀O₅, daneben u. a. Bernsteinsäure-succinoresinolester, sowie 0,34 bis 0,45% S (Unterschied von Kopal)². d_{15}^{20} 1,05–1,096, Härte 2–3, Schmp. 250–300°.

Über die spezielle Prüfung von Bernsteinersatzmitteln ist folgendes zu bemerken³:

Celluloid ist durch starke Löslichkeit in Eisessig, hohen N-Gehalt und leichtere Brennbarkeit, Kolophonium durch leichte Löslichkeit in 70%igem Alkohol und Morawskische Reaktion nachzuweisen.

Dem Bernstein am ähnlichsten sind die harten Kopale, insbesondere der sehr harte Sansibarkopal, ein fossiles Harz von Laubhölzern, den sog. Kopalbäumen (Familie der Leguminosen). Im Gegensatz zu Bernstein gibt Kopal beim Destillieren keine Bernsteinsäure, doch ist diese Prüfung zur Unterscheidung beider Harze, zumal Bernstein zwischen 3 und 8% schwankende Mengen Bernsteinsäure ergibt, etwas umständlich.

Besser ist die Unterscheidung durch Löslichkeit in Cajeputöl: Sansibarkopal ist zum größten Teil in diesem Öl löslich, Bernstein bis auf etwa 14% unlöslich. Dadurch, daß man zur Lösung noch Benzin hinzufügt, das bei Sansibarkopal deutliche Fällung, bei Bernstein nur leichte Trübung gibt, läßt sich die Probe noch verschärfen. Sie wird wie folgt ausgeführt:

2 g des feingepulverten Harzes werden mit 25 ccm Cajeputöl 10 min lang am Rückflußkühler gekocht, nach dem Erkalten wird filtriert und zum Filtrat Schwerbenzin zugesetzt. Bei Gegenwart von 10% Kopal tritt Fällung ein, und zwar bei Sansibar-, Kauri-, Manila-, Kongo-, Leone- und Brasilkopal sowie St. Domingobernstein, der in Wirklichkeit ein echter Kopal ist. Geschmolzener Bernstein kann nicht auf diese Weise erkannt werden. Seine Gegenwart kann unter Umständen durch partielle trockene Destillation und Nachweis von Bernsteinsäure im Destillat ermittelt werden.

Kunstharz kann durch den hohen Brechungsindex erkannt werden.

¹ Albert-Schrift 15 der Chem. Fabrik Dr. Kurt Albert, Amöneburg.

² Tschirch u. Aweng: Arch. Pharmazie 232, 660 (1894); Tschirch: ebenda 253, 290 (1915); Helv. chim. Acta 6, 214 (1923).

³ K. Dieterich: Analyse der Harze, S. 95. 1900.

Tabelle 192. Eigenschaften

Lfd. Nr.	Art des Harzes	Liebermann-Morawskische Reaktion in Acetanhydridlösung	Säurezahl (direkt)	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl ¹
1	Kolophonium ³ (s. auch S. 611)	Sofort stark blau- oder rotviolett	140/185	8/35	165/200	100/200
2	Schellack ⁴	Kalt und warm gelöst, keine charakteristische Färbung	40/70 ⁵ meist 55/65	50/163	185/220	5/25 [8—9,6]
3	Bernstein (Hauptbestandteile s. S. 923)	Kalt farblos bis kaum merklich rötlich, warm violettrot. Erhitzter Bernstein in der Kälte langsam rosa	15/35	70/110	85/145	50/75
4	Kopale					
	Sansibarkopal (Hauptbestandteil Trachylolsäure)	Braun	35/95	10/25	60/100	—
	Kaurikopal	Rötlich	50/115	5/30	75/125	—
	Manilakopal	Braun	110/190	15/70	160/240	60/125
5	Dammar (Hauptbestandteile Dammarolsäure und Dammaroresen)	Rot	20/55	10/20	30/60	50/70
6	Sandarak (Hauptbestandteil Sandarakolsäure)	Braun	95/160	30/55	145/185	55/90
7	Mastix (Hauptbestandteil Masticin)	Bräunlichrot	50/75	25/40	70/105	60/130, meist 70/90
8	Elemi	—	15/55	5/45	25/90	40/80

¹ S. auch Rebs: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **19**, 155 (1912), über Löslichkeit eckige Klammern gesetzten Zahlen wurden erhalten, wenn die Jodzahl an dem in Alkohol wurden nur an dem in Alkohol löslichen Teil erhalten. ³ Extraktionsharze aus Fichten-Asche 0,09—0,11%, Schmelzpunkt 69—79°, nach Kraemer-Sarnow 58—68°, Säure-säurezahl 90,3—112,8, Acetyl-Verseifungszahl 222—270. ⁴ Nach C. Harries und aus Aleuritinsäure, die sie als Trioxypalmitinsäure erkannten [Chem. Umschau Fette, der Formel $C_{15}H_{26}O_6$ [Ber. 55, 3833 (1922)]. Beide Säuren scheinen in lactidartiger war, aber die Säuren sich nicht in Soda, sondern nur in wässrigen Ätzalkalien lösen. Wachs, Farbstoff und einen weiteren, nicht näher geprüften Stoff. ⁵ Puran Singh: schränkte Löslichkeit, z. B. 10—25%. ⁷ Stark abdestillierter Bernstein (40—45% ab-Benzin nicht gefällt. ⁸ Wird aus der Lösung durch bis 50° siedendes Benzin gefällt.

natürlicher Harze¹.

Löslichkeit in								Sonstige Beobachtungen
Alkohol		Äther	Essigsäureanhydrid	Cajeputöl	Aceton	Petroläther	Terpeninöl	
70 %	absolutem							
löslich	löslich	löslich	kalt leicht löslich	—	löslich	größtenteils löslich	löslich	Säure mit alkoholischer HCl nicht zu verestern
—	dgl. (bis etwa 8 % unlöslich)	unlöslich bzw. wenig löslich ⁶	kalt sehr wenig, warm teilweise löslich	—	fast unlöslich	unlöslich	fast unlöslich	Säuren im Gegensatz zu Nr. 1 sowie 3–7 mit alkohol. HCl esterifizierbar
unlöslich	fast unlöslich	wenig löslich	kalt kaum, warm wenig löslich	wenig löslich ⁷	wenig löslich	wenig löslich	teilweise löslich	Säurezahl der abgetrennten Säuren 93
dgl.	nattürlich unlöslich, geschälter fast löslich	teilweise löslich	kalt kaum, warm teilweise löslich	heiß fast vollständig lösl. ⁸	unlöslich	unlöslich	dgl.	—
—	—	leichter löslich als Sansibarkopal	kalt wenig, in der Hitze fast völlig löslich, beim Erkalten wieder ausfallend	dgl. ⁸	—	—	leichter löslich als Sansibarkopal	—
—	—	dgl.	kalt wenig, warm fast vollständig löslich	dgl. ⁸	—	—	dgl.	Jenach Härte teilw. bis fast völlig alkohollöslich
—	teilweise löslich (19–45 %)	löslich	kalt wenig, warm teilweise löslich	—	größtenteils löslich	löslich	löslich	In Eisessig fast unlöslich
—	löslich	dgl.	kalt wenig, warm fast völlig löslich	—	löslich	—	—	In Benzol nur z.T. lösl., in Eisessig fast unlöslich
—	teilweise löslich	dgl.	kalt kaum, warm zum großen Teil löslich	—	teilweise löslich	unlöslich	teilweise löslich	In Benzol völlig löslich
—	löslich	dgl.	—	—	löslich	löslich	löslich	—

von verschiedenen Harzen in konz. Essigsäure, Benzin, verd. Ammoniak usw. ² Die in löslichen und unlöslichen Teil des Harzes zusammen bestimmt wurde. Die übrigen Zahlen scharrharz haben nach H. Salvaterra: Chem.-Ztg. 43, 739 (1919), d_{15} 1,130—1,135, zahl (direkt) 87,7—121; Verseifungszahl 113—143, Unverseifbares 12,6—14,7 %, Acetyl-W. Nagel besteht der Schellack im ätherunlöslichen Teil (Hauptmasse) im wesentlichen Öle, Wachse, Harze 29, 135 (1922)], und Schellolsäure, einer Dioxycarbonsäure Bindung, aber nicht als Alkoholester vorhanden zu sein, da kein Alkohol zu isolieren Der ätherlösliche Stoff enthält nach Tschirch (Die Harze und Harzbehälter, 1906, S. 821) Journ. Soc. chem. Ind. 29, 1435 (1910). ⁶ Nach Scheiber, Lacke usw., S. 50, stets getrieben) in warmem Cajeputöl leicht löslich, wird aus der Lösung durch bis 50° siedendes

b) Gehärtetes Kolophonium und Harzester¹.

Die Veredelung des gemeinen Harzes bezweckt, ihm einen höheren Schmelzpunkt zu geben, so daß es bei Handwärme nicht mehr klebt. Die zu diesem Zweck hergestellten Salze, z. B. harzsaurer Kalk usw., und Ester (zuerst durch E. Schaal bekannt geworden) haben gegenüber dem unveränderten Kolophonium auch den Vorteil, daß sie sich aus trocknenden fetten Ölen, Terpentinöl usw. nicht ausscheiden und auch mit Metallfarben, hauptsächlich Blei- und Zinkfarben, nicht hartwerdende Verbindungen geben.

Die Harzester, aus Kolophonium mit Alkoholen, Phenolen, Naphtholen, Kohlenhydraten usw., praktisch fast ausschließlich mit Glycerin, durch Wasserentziehung hergestellt, sind widerstandsfähig gegen Soda und lassen sich, je nach Bedarf, auch als Glycerinester in verschiedenen Härtestufen herstellen. Ihre allgemeine Anwendung wurde aber erst durch die gleichzeitige Benutzung des Holzöls ermöglicht. Besonders für Farbmischlacke sind Holzöl-Harzesterlacke von größter Bedeutung.

Die Untersuchung erstreckt sich, abgesehen von praktischen lacktechnischen Prüfungen, auf Helligkeit, Schmelz-, bzw. Erweichungspunkt und Säurezahl. Gute Esterharze haben Säurezahlen von 5—20, mit Kalk gehärtete Harze solche von 30—50 und enthalten bei guter Härtung etwa 4% Ca.

c) Kunstharze (vgl. auch S. 585 u. 590).

Die Kunstharzindustrie hat in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung zugenommen. Sowohl in Alkohol oder anderen organischen Lösungsmitteln lösliche Kunstharze zur Herstellung „flüchtiger Lacke“ wie auch öllösliche Kunstharze, teils unmittelbar öllösliche, teils nach Schmelzen löslich werdende, vom technologischen Charakter der Kopale werden heute in großer Zahl hergestellt. Ihre Prüfung kann ausschließlich durch technologische Methoden (Herstellung und Prüfung von Lacken, Lackfarben usw.) erfolgen.

Die wichtigsten Kunstharzklassen sind: Cumaron-, bzw. Indenharze, Aldehyd-Kondensationsharze, Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukte, Kondensationsprodukte aus Kolophonium, Aldehyd und Phenolen, Harnstoff-Aldehyd-Kondensationsprodukte (z. B. Pollopas), Phthalsäure-Glycerin-Produkte (Glyptale). Näheres s. J. Scheiber und K. Sändig: Die künstlichen Harze. Stuttgart 1929.

O. Geblasene Öle.

I. Technologisches.

Durch Einblasen von Luft in auf 70—120° erwärmtes Rüböl oder Cottonöl erhält man sehr dickflüssige Produkte, die sich von Ricinusöl durch ihre Löslichkeit in Benzin und Mineralschmieröl, sowie ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheiden; sie heißen im Handel „Geblasenes Rüböl“, „Blown Oil“, „Thickened Oil“ usw. und dienen in Mischung mit Mineralöl zu Schmierzwecken (sog. Marineöle, compoundierte Öle); sie sind um so heller, je niedriger

¹ Seeligmann-Zieke: Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, 4. Aufl., 1930. S. 32, 432f.

die Temperatur ist, bei der sie „geblasen“ werden. Neuerdings finden sich auch geblasene Leinöle, die wie Standöle verwendet werden, und geblasene Ricinusöle im Handel.

Beim Blasen wird durch Luftsauerstoff ein Teil der ungesättigten Säuren der Öle in benzinunlösliche Oxy Säuren umgewandelt, ein anderer Teil zerfällt in niedrigmolekulare flüchtige Säuren; daneben tritt in erheblichem Maße Polymerisation und Lactonbildung ein. Daher steigen außer der Zähigkeit auch spez. Gew., Reichert-Meißl-Zahl, Verseifungs- und Acetylzahl um so mehr, je mehr und je heißer das Öl geblasen wurde. In gleichem Maße sinkt die Jodzahl (s. Tabelle 193).

Tabelle 193. Eigenschaften geblasener und ungeblasener fetter Öle.

Art des Öles	d_{15}^4 g/l	Jodzahl	Säure- zahl	Ver- seifungs- zahl	Reichert- Meißl- Zahl	Petrol- äther- unlösliche Oxysäuren etwa %	E_{20}	E_{70}	E_{100}
Rüböle, ungeblasen . . .	911/917	94/106	etwa 2	167/180 (meist 172/175)	0,1/0,8	0	4/4,5	2,6/2,8	1,8
Dgl., eingedickt (Staatl. Mat.- Prüf.-Amt)	968/975	46,9/52,3	—	209,5/217,6	3,8/4,4	24/27,6	—	—	—
Dgl., eingedickt (Lewkowitsch)	967/977	17,2/65,3	—	197,7/267,5	bis 8,8	20,7/24,5	—	—	—
Dgl. 1., eingedickt	970	60/65 (Hanuš)	8/12	205/220	—	22/30	50	22	7,9
Rohe Cottonöle, ungeblasen .	918/932	103/111	—	191/199	—	0	—	—	—
Dgl., eingedickt (Lewkowitsch)	972/979	56,4/65,7	—	213,2/224,6	—	26,5/29,4	—	—	—
Dgl. 1., eingedickt	—	—	3,5	207	—	—	54	—	7,9
Dorschtran, ungeblasen ¹ .	915	145/155 (Hanuš)	10/16	180/190	—	—	3,1	2,1	1,6
Dgl., geblasen ¹ .	985	75/85 (Hanuš)	15/20	205/215	—	25/30	180	85/90	22

Nach Marcusson² findet beim Blasen der Öle keine erhebliche Erhöhung des Mol.-Gew. statt, weil die gegenseitige Bindung der Molekülreste ungesättigter Säuren offenbar intramolekular verläuft. Nur die Bildung von Oxy Säuren wirkt auf das Mol.-Gew. erhöhend, indessen wirken die durch Abbau entstehenden niederen Säuren wiederum dem entgegen.

Aus einem geblasenen Knochenöl wurde als unverseifbarer Bestandteil ein dickes Öl erhalten, aus dem Cholesterin nicht mehr durch Umkrystallisieren zu erhalten war. Durch Abkühlen der Benzinlösung des Unverseifbaren wurde zwar ein fester Körper erhalten, doch zeigte dieser nicht mehr die Krystallform von Cholesterin.

¹ Angaben aus der Industrie.

² Marcusson: Ztschr. angew. Chem. 3, 231 (1920).

Tabelle 194. Untersuchung von

Öl Nr.	E_{20}	E_{30}	d_{15} g/l	Aufstieg im U-Rohr		Fp. (P.-M.)	Brenn- punkt	Säure- zahl	Verseif- bares Fett etwa %
				bei °C	mm/min				
1	28,2	5,7	917,7	—3 —5	19 0	164	255	2,24	26
				Öl klar					
2	49,0	7,6	971,0	—15 —20	20 10	177	252	1,30	15
				Öl klar					

II. Prüfungen.

1. Unterscheidung geblasener Öle voneinander.

Geblasene Öle sind beträchtlich schwieriger voneinander zu unterscheiden als die ungeblasenen Öle, da die Konstanten innerhalb außerordentlich weiter Grenzen schwanken und sich z. B. bei Rüböl und Cottonöl sehr nähern (s. Tabelle 193). Farbenreaktionen lassen fast völlig im Stich. Geblasene Cottonöle geben zwar die Salpetersäurereaktion (S. 735), doch weder die Halphensche noch die Milliausche Reaktion. Zur Unterscheidung des eingedickten Rüböls und Cottonöls dienen:

a) Der Geruch, der dem des ungeblasenen Öles nahekommt.

b) Konsistenz und Löslichkeit der Fettsäuren. Die petrolätherlöslichen Säuren des geblasenen Rüböls sind infolge ihres vorwiegend ungesättigten Charakters (Erucasäure, Ölsäure neben geringfügigen Mengen Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure) ölig und zeigen nur geringe feste Abscheidungen; die Säuren des geblasenen Cottonöls sind dagegen infolge Gegenwart erheblicher Mengen gesättigter Säuren (Palmitin- und Stearinsäure) talgartig fest (Schmelzpunkt 54—59°). Hiernach werden beide Öle wie folgt unterschieden¹:

Die abgeschiedenen Gesamtfettsäuren werden in petrolätherlösliche und petrolätherunlösliche getrennt. Von ersteren werden die Bleiseifen (s. S. 701) hergestellt; diejenigen von geblasenem Rüböl lösen sich in warmem Äther völlig auf (beim Erkalten scheiden sich nur Spuren aus), bei Gegenwart von Cottonöl dagegen bleiben größere Mengen (z. B. 14—18% oder mehr) ungelöst.

2. Mischungen von Mineralölen und geblasenen Ölen.

a) Löslichkeit der abgeschiedenen Fettsäuren in Petroläther. Die Fettsäuren aus unveränderten Ölen lösen sich mit Ausnahme der Säuren des leicht zu kennzeichnenden Ricinusöls in Petroläther ganz oder fast gänzlich auf. Säuren aus eingedicktem Öl geben entsprechend ihrem höheren Gehalt an Oxyssäuren einen mehr oder weniger starken Niederschlag², je nach der Zeitdauer und der Temperatur, bei welcher das betreffende Öl geblasen wurde.

b) Die Reichert-Meißl-Zahl zeigt die beim Blasen der Öle infolge oxydierender Spaltung gebildeten flüchtigen Säuren an (Tabelle 193). Über ihre Bestimmung in Mischungen von Mineralöl und fettem Öl s. S. 761.

c) Die Acetylzahl der Mischung oder der abgeschiedenen veresterten Fettsäuren, läßt ebenfalls einen Schluß auf die Qualität der zugesetzten geblasenen Öle zu. Bestimmung s. S. 782f.

¹ Marcusson: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 16, 45 (1909).

² Derartige Niederschläge erhält man auch bei Fettsäuren spontan oxydierter trocknender Öle wie Leinöl und Tran, doch ist die Anwesenheit dieser Öle meistens leicht festzustellen.

zwei Marineölen.

Mineralöl etwa %	Eigenschaften der abgeschiedenen Fettsäuren				Beisatze der benzin- löslichen Fett- säuren in kaltem Äthyläther	Zusammensetzung
	Jod- zahl	Mol.- Gew.	Reichert- Meißl- Zahl	Petroläther- unlösliche Oxysäuren %		
74	80,7	272,7	8,0	15,3	völlig löslich	Etwa $\frac{3}{4}$ Mineral- maschinenöl u. $\frac{1}{4}$ geblasenes Rüßöl
85	75,9	272,4	5,0	15,6	dgl.	Etwa 85 % Mineral- maschinenöl u. 15 % geblasenes Rüßöl

d) Aus der Zähflüssigkeit des Ölgemisches und des nach Spitz und Hönig absehbaren reinen Mineralöls kann man Schlüsse auf Gegenwart von eingedicktem fetten Öl ziehen. Die ungeblasenen fetten Öle haben, mit Ausnahme des Ricinusöls, E_{20} höchstens 15—20 (Cottonöl 9—10, Rüßöl 11—15, meistens nahe bei 13). Hat also z. B. ein Gemisch $E_{20} = 30$, das abgeschiedene reine Mineralöl $E_{20} = 20$, so kann die Erhöhung um 10 — bei Abwesenheit anderer Verdickungsmittel wie Seife, Kautschuk u. dgl. — nur durch geblasenes fettes Öl bedingt sein.

e) Die Menge des geblasenen Öles in der Mischung wird gewichtsanalytisch nach Spitz und Hönig (S. 114) ermittelt. Die Berechnung aus der Verseifungszahl ist unsicher, da diese bei geblasenen Ölen in zu weiten Grenzen schwankt. Bei hochgeblasenem Tran ($E_{50} = 150/180$) — nicht bei Rüßöl — ist aber nach Mitteilungen aus der Industrie auch die gravimetrische Bestimmung ungenau.

Eigenschaften von Mischungen aus Mineralöl und geblasenem Rüßöl s. Tab. 194.

P. Lederfette¹.

(Unter Mitwirkung von L. Jablonski.)

I. Verwendung.

Bei der Lederverarbeitung verwendet man Fette in erster Linie als Schmier- und Konservierungsmittel, in besonderen Fällen (Sämischgerberei) auch als Gerbmittel. Das bei der Sämischgerberei abfallende Fett (Dégras) ist zugleich ein besonders geschätztes Leder-Schmiermittel geworden.

1. Verwendung der Fette als Lederschmiermittel.

Das Einfetten des Leders soll 1. durch Bildung eines dünnen Fettüberzuges der Oxydation der pflanzlichen Gerbstoffe durch den Luftsauerstoff vorbeugen und 2. das Leder geschmeidig und wasserdicht machen. Die Art der verwendeten Fette und ihrer Aufbringung auf das Leder richtet sich nach den besonderen Zwecken. So verwendet man zum äußerlichen Fetten, dem sog. „Abölen“ der frisch gegerbten Leder vor dem Trocknen², hauptsächlich Tran, evtl. auch Leinöl,

¹ Vgl. Jablonski in Ubbelohdes Handbuch, Bd. 4; H. Gnam: Die Fettstoffe in der Lederindustrie. Stuttgart 1926. Auf dem geringen verfügbaren Raum kann eine erschöpfende Darstellung der Lederfettuntersuchung und -begutachtung, die große Erfahrung erfordert, nicht gegeben werden. Das vorliegende kurze Kapitel kann daher nur eine Anleitung zu einfacheren Arbeiten auf diesem Gebiete geben, während für kompliziertere Aufgaben auf die angeführte Literatur verwiesen sei.

² Das Abölen hat den Zweck, die Verdunstung der in den Lederporen befindlichen Gerbstofflösung und die hierdurch bedingte Bildung dunkler Gerbstoffkrusten an der Lederoberfläche zu verhindern.

seltener das teurere Klauenöl, dagegen vielfach Mineralöle, die hierzu sehr brauchbar sind, ferner auch Gemische von fetten Ölen mit Mineralöl oder wenig Talg; das Öl wird mit Lappen auf die Narbenseite des Leders aufgetragen. Für die „Tafelschmiere“ und die „Faßschmiere“, bei welchen eine durchgehende Tränkung des Leders mit Fett erzielt werden soll, nimmt man Talg, Tran, Dégras, Wollfett und Mineralöle, am häufigsten Gemische von Tran und Talg. Bei dem älteren und nur noch für feinere Ledersorten angewendeten „Tafelschmiervverfahren“ wird das Fett von Hand mit Lappen oder weichen Bürsten auf die Fleischseite der auf Glas- oder Schiefertafeln ausgebreiteten Lederstücke aufgetragen. Die „Faßschmierung“ besteht in einem mechanischen Durchwalken des Leders mit Fett in dreh- und heizbaren Fässern, wobei das Fett von beiden Seiten in das Leder eindringt. Das Verfahren ermöglicht die rasche Verarbeitung größerer Ledermengen, stärkere Fettung und — wegen der Heizbarkeit der Fässer — auch die Verwendung höher schmelzender Fette.

Das Leder darf für diese Behandlung nicht ganz trocken sein, da das Fett durch trockenes Leder hindurchtritt („durchschlägt“), ohne die Fasern wirksam zu fetten (vgl. jedoch unten, „Einbrennen“). Bei einem gewissen, als „welk“ bezeichneten Feuchtigkeitsgrad des Leders, der z. B. durch Anfeuchten des Leders und Abpressen des überschüssigen Wassers mittels der „Abwelkpress“ erzielt wird, dringt dagegen das Fett langsam unter Verdrängung des Wassers in die Fasern ein, benetzt sie und macht sie hierdurch geschmeidig. Da für diesen Zweck ein gewisses Emulgiervermögen des Fettes gegenüber der Feuchtigkeit wichtig ist, so sind Wollfett und Dégras, welcher selbst eine mehr oder weniger wasserhaltige Emulsion darstellt, besonders geeignet.

Auch spezielle Lederölemulsionen (sog. „Fettlicker“¹, vom englischen „fat liquor“), welche als Emulgatoren Seifen, sulfonierte Öle, Mollon oder Dégras, Eigelb oder künstlich hergestellte „Netzmittel“, als Ölkomponenten Klauenöl, Olivenöl, Ricinusöl und Tran enthalten, werden vielfach verwendet, z. B. für chromgare Leder (Boxkalb, Rindbox) und viele Arten feinerer Leder.

Unter den Emulgatoren ist Eigelb am meisten geschätzt, kann aber aus Preisgründen nur für feinste Leder (Glacé) benutzt werden, wobei es zugleich fettend und gerbend wirkt. Die mit billigeren Eigelbersatzmitteln hergestellten Emulsionen werden meistens durch die bei der Glacégerbung gleichzeitig anwesenden Aluminiumsalze unter Bildung von Al-Seifen zersetzt; ein in jeder Hinsicht befriedigender Ersatzstoff scheint im Lecithin (z. B. aus Sojabohnen) bei geeigneter Verarbeitung gefunden worden zu sein². Von den übrigen Emulgatoren haben die sulfonierten Öle (Türkischrotöl, sulfonierte Trane, Klauenöle u. ä.) den früher in erster Linie verwendeten Dégras vielfach verdrängt, weil man mit ihrer Hilfe die Viscosität und die Fettigkeit des Fettlickers leichter und sicherer dem jeweiligen Zweck anpassen kann. Die gelegentlich zu beobachtende Verwendung saurer sulfonierter Öle zum Abölen (s. o.), wodurch eine Aufhellung des Leders erzielt werden soll, erscheint dagegen im Hinblick auf etwaige Säurewirkungen nicht unbedenklich.

Fettlicker enthalten außer Wasser häufig Lösungsmittel wie Alkohol, gelegentlich auch Benzin u. dgl.

Fettung des Leders in ganz trockenem Zustand erfolgt beim sog. „Einbrennen“ (Fetten des Leders — gegebenenfalls durch Eintauchen — mit geschmolzenem Fett, Talg, Stearin, Paraffin, Ceresin, Japantalg bei Temperaturen unter 100°) und wird insbesondere bei Riemenledern u. dgl. mit hohem Fettgehalt angewendet.

¹ Vgl. W. Schindler: Die Grundlagen des Fettlickerns. Leipzig 1928; Liesegang: Kolloidchem. Technol., 2. Aufl., 1931. S. 476.

² B. Rewald: Ledertechn. Rdsch. 20, 268 (1928); M. Auerbach: Allg. Öl- u. Fettztg. 26, 311 (1929); Hanseatische Mühlenwerke A.-G. u. B. Rewald: D.R.P. 522041 (1927); H. Bollmann u. B. Rewald: D.R.P. 514399 (1927); 516187 bis 516189 (1927); 517353 u. 517354 (1928).

2. Verwendung der Fette als Gerbmittel. Dégrasgewinnung.

Als Gerbmittel wirken nur stark ungesättigte und daher oxydable Fette, von denen praktisch nur Dorschlebertran¹ in Betracht kommt. Dieser wird bei der sog. Sämischgerberei in die entsprechend vorbereiteten rohen Felle oder Häute mit Kurbelwalken eingeknetet; dann wird in verschiedenen Arbeitsweisen das Gut einer Oxydation unterworfen, wobei eine chemische Bindung zwischen dem Fett und der Hautsubstanz erfolgt. Die Verbindung aus Hautsubstanz und Fett ist sehr beständig, das gewonnene Leder, sog. „Sämischleder“, zäh, weich und vollkommen unbeschadet waschbar.

Bei der Gerbung wird nur etwa die Hälfte des angewendeten Tranes unter Oxydation gebunden, die andere Hälfte aber ungebunden ebenfalls oxydiert. Das durch Auswringen und Abpressen des Leders gewonnene ölige Oxydationsprodukt, seinem Ursprung als Abfallfett entsprechend, „Dégras“ genannt, besitzt die Fähigkeit, mit Wasser sehr beständige Emulsionen zu bilden und andere, an sich nicht emulgierbare Fette zu emulgieren. Dies führte zu seiner Verwendung als Lederschmiermittel. Die Dégrasherstellung schloß sich ursprünglich dem Gerbvorgang an, trat dann aber allein derart in den Vordergrund, daß die Gewinnung der Leder selbst vernachlässigt wurde und diese immer von neuem bis zum völligen Lederverschleiß zur Sauerstoffübertragung auf den Tran verwendet wurden. Nachdem die alte Dégrasbildung als Oxydationsvorgang erkannt worden war, wurde sie auch synthetisch durch Blasen der Trane mit Luft durchgeführt.

Der nach dem sog. „französischen“ Verfahren durch Auspressen aus dem Leder direkt abgeschiedene reine Dégras oder Moellon enthält wenig Wasser, Asche und Lederfasern; die bei der chemischen Darstellung gewonnene Moellonessenz ist wasserfrei.

Wesentlich unreiner ist der nach dem „deutschen“ oder „englischen“ Verfahren gewonnene „Weißerberdégras“; zu seiner Herstellung werden die mit Tran getränkten Häute so lange oxydiert, bis sich kein Öl mehr auspressen läßt; dann wird die Fettsubstanz durch Waschen mit Laugen herausgelöst und aus der Seifenlösung durch Ansäuern mit Schwefelsäure wieder abgeschieden. Der so erhaltene Weißerberdégras enthält stets erhebliche Mengen Wasser, Seifen, Hautreste u. dgl., oft auch freie Schwefelsäure.

Die emulsionsbildende Eigenschaft des Dégras basiert auf dem bei der Oxydation entstehenden „Dégrasbildner“, einer harzartigen, braunen, in Petroläther unlöslichen, in Alkohol und Äther leicht löslichen Substanz, welche Fahrion² als ein Gemisch von Oxyfettsäuren und -anhydriden aufklärte. Daneben sind unveränderte Transäuren, flüchtige Säuren (Butter-, Valerian-, Capronsäure) und ihre Veresterungsprodukte vorhanden.

Bei der Dégrasbildung steigt das spez. Gew. der Trane von 0,916/0,938 auf 0,921/0,984 beim wasserfreien Dégras, der Gehalt an petroläther-unlöslichen Oxysäuren (Dégrasbildner) von 0,9/3,4% bis 1,7/19,4% beim wasserfreien Dégras, die Säurezahl bis auf 28, während die Jodzahl fällt. Die Veränderungen entsprechen also qualitativ denjenigen, welche die Öle beim Blasen erleiden.

II. Anforderungen an Lederschmieröle und -fette.

Die Art der für verschiedene Zwecke zu verwendenden Fettstoffe ist oben erwähnt. Hinsichtlich der Qualität ist noch Folgendes zu beachten: Freie Fettsäuren können mit ungenügend entkalktem Leder Ausschläge von Kalkseifen geben,

¹ Theoretisch bemerkenswert ist die Herstellung des weißen japanischen Leders durch Gerbung mit Rüböl.

² Fahrion: Chem.-Ztg. 19, 1000 (1895); Ztschr. angew. Chem. 15, 1261 (1902); vgl. Jean: Moniteur scient. 27, 889 (1885).

die oft irrtümlich als Säureausscheidung infolge ungenügender Kältebeständigkeit des Lederöls angesehen werden; bei technischen Ledern (z. B. Treibriemen), die mit Eisenteilen in Berührung kommen, kann die Bildung von Eisenseifen durch saure Öle Entgerbung verursachen sowie die oxydative Zerstörung von Faser und Gerbstoff katalytisch stark beschleunigen. Zur Vermeidung des Ausschlagens auf Leder sollen Lederöle, mit Ausnahme der durch Einbrennen verarbeiteten, in der Kälte keine Ausscheidungen von festen Fetten, Fettsäuren, von Paraffinen od. dgl. geben. Nach den vom Verband der Dégras- und Lederölfabrikanten aufgestellten Richtlinien¹ sollen Lederöle ferner frei von Harz, Naphthensäuren und Sulfatharzen sein; zum mindesten ist ein etwaiger Gehalt an diesen nicht in allen Fällen schädlichen Zusätzen zu deklarieren. Zugesezte Mineralöle dürfen nicht zu leicht flüchtig sein; Mindestzahlen $d_{20} = 0,875$, $E_{20} = 3-4$ oder $E_{50} = 1-3$.

Sog. „oxydierter Tran“, „Sodoil“, „Dégras-Extrakt“ und „Moellon-Essenz“ sollen flüssige, wasserfreie Produkte, „Dégras“ und „Moellon“ halb feste, homogene Emulsionen von Öl und Wasser darstellen.

Tabelle 195. Richtlinien für Dégras und Moellon².

Material	Gesamt- fett %	Flüchtige Bestand- teile ³ %	Verseif- bares %	Unverseif- bares %	Oxyfett- säure %	Asche %
Moellon Marke M handelsüblich .	80	20	70	10	6—8	nicht über 1
Moellon Dégras Marke MD han- delsüblich . . .	78	22	63	15	5—7	dgl.
Dégras Marke D handelsüblich .	75	25	55	20	4—6	dgl.

Die Prüfung des Dégras auf praktische Brauchbarkeit ist nach Feststellung der Abwesenheit unzulässiger Zusätze sehr wichtig, da seine Zusammensetzung auch bei Abwesenheit ausgesprochen schädlicher Stoffe je nach den verschiedenen Bedürfnissen der Lederfabriken in weiten Grenzen schwanken kann.

III. Prüfungen.

Reine (nicht emulgierte) Lederöle und -fette werden unmittelbar in der S. 724f. beschriebenen Weise auf physikalische und chemische Eigenschaften geprüft, aus denen Schlüsse auf die Zusammensetzung gezogen werden können. Bei Dégras ist besonders die Bestimmung des Wassergehaltes (nach S. 117 durch Destillation mit Xylol oder Benzin) und der Oxyssäuren (Dégrasbildner) nach S. 729 wichtig. Diese sind von Kolophonium, außer durch den niedrigen Schmelzpunkt, durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther zu unterscheiden, sowie dadurch, daß sie nicht die Morawskische Reaktion geben.

Zur Bestimmung des Gesamtfettgehalts behandelt man die Probe⁴ mit Petroläther (Kp. < 75°), anschließend den in Petroläther unlöslichen Rückstand

¹ Zit. nach H. Gnam: Die Fettstoffe in der Lederindustrie, S. 536. Stuttgart 1926.

² Ebenda S. 535.

³ Hauptsächlich Wasser.

⁴ Nach dem als Konventionsmethode anerkannten Verfahren von Fahrion: Ztschr. angew. Chem. 3, 174 (1891): der durch vorsichtiges Erhitzen über freier Flamme entwässerten Probe.

mit Äthyläther bzw. mit heißem Alkohol (zur Lösung der Oxy Säuren)¹; hierauf wird die Äther-Petrolätherlösung wie üblich getrocknet, filtriert und eingedampft.

Das Unverseifbare wird in dem abgeschiedenen Gesamtfett nach S. 728 bestimmt. Mehr als 2% Unverseifbares deuten auf fremde unverseifbare Stoffe hin.

Fremde Fette, wie Wollfett, Ölsäure, Talg, können zugegen sein, wenn das spez. Gew. des Gesamtfettes $< 0,92$ ist, da die Fettmasse aus natürlichem Dégras die Dichte 0,945—0,955 hat. Bei Gegenwart größerer Mengen Talg ist ferner der Schmelzpunkt der Fettsäuren erhöht (Talgfettsäuren Schmelzpunkt über 40°, Säuren aus reinem Dégras 18—30°). Wollfett wird nach S. 962f., Kolophonium nach S. 330 nachgewiesen.

Asche (von Seife herrührend) wird durch Abbrennen mit Docht aus Filtrierpapier bestimmt (S. 120). Moellon enthält einige Hundertstel-%, Weißgerbdégras bis zu 3% Asche. Eisen wird in bekannter Weise in dem salzsauren Auszug der Asche nachgewiesen und nötigenfalls quantitativ bestimmt (zulässiger Höchstgehalt 0,03% Fe_2O_3).

Haut- und Lederreste finden sich in Dégras, der mit Leder hergestellt ist; sie werden nach Entfernung der wasserlöslichen und benzinlöslichen Anteile als unlöslich in Wasser und Benzin erhalten. Über ihre Natur entscheidet eine Verbrennungsprobe auf dem Platinblech (Stickstoffprobe) usw.

Ein allgemeines Verfahren zur Untersuchung und Beurteilung der Fettlicker läßt sich nicht angeben, besonders im Hinblick auf die ständigen Neuerfindungen derartiger Mittel, zu deren Untersuchung unter Umständen von Fall zu Fall erst neue Methoden auszuarbeiten sind. In allen Fällen empfiehlt sich die Feststellung der Art und, soweit möglich, der Menge des Emulgators [Seife, sulfoniertes Öl, Lecithin (durch Phosphorsäuregehalt zu erkennen, vgl. S. 672)], des Gesamtfettgehaltes, des Gehalts an Fettsäuren, Oxy Säuren, unverseifbaren Ölen, Asche, Wasser oder anderen Lösungsmitteln (z. B. Alkohol). Besonders ist auf Abwesenheit freier Mineralsäure sowie auf Art und Menge der Seifen zu achten. Die Prüfung auf sulfonierte Öle und gegebenenfalls die quantitative Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure erfolgt nach S. 906 (Türkischrotöl). Lederöle enthalten aber oft echte Sulfonsäuren, aus denen sich die gebundene Schwefelsäure durch Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure nicht oder nicht restlos abspalten läßt; die Ergebnisse können daher unter Umständen erheblich zu niedrig ausfallen. Näheres hierüber s. S. 902 und 905, Anm. 4.

Q. Schuhpflegemittel².

(Bearbeitet von F. Wittka.)

Im Handel unterscheidet man Schuhwische, wasserfreie und wasserhaltige Schuhcreme.

Die Schuhwische wird aus zuckerhaltigen Rohmaterialien, wie Melasse, Sirup usw., hergestellt durch Inversion mit verdünnten Säuren und Mischen der erhaltenen Invertzuckerlösungen mit Knochenkohle, Spodium, das in der Mischung dann mit konz. Schwefelsäure aufgeschlossen wird, verschiedenen mineralischen Füllstoffen und minderwertigen Fetten. Nach einer Gärung ist die Wische verkaufsfertig.

Die Untersuchung erstreckt sich in erster Linie auf den Nachweis freier Schwefelsäure, welche das präparierte Leder zerstören könnte, sowie auf die Menge des noch vorhandenen Zuckers, der Fette und Füllstoffe.

Die wasserfreie Schuhcreme wird durch Mischen von geschmolzenem Carnaubawachs, Paraffin oder Ceresin mit Terpentinöl hergestellt. Die Färbung erfolgt durch die fettlöslichen Nigrosine. Statt Terpentinöl verwendet man vielfach Benzin, statt Carnaubawachs oft Montanwachs oder die künstlichen Wachse der I. G. Farbenindustrie. Die Untersuchung dieser Cremes besteht in der Bestimmung

¹ Konventionsmethode, s. Grün: Analyse, Bd. I, S. 415. Zweckmäßiger scheint es, von vornherein Äthyläther zu verwenden.

² Vgl. C. Lüdecke: Schuhcremes und Bohnermassen; Carl Ebel: Die Fabrikation von Schuhcreme und Bohnerwachs. Halle: W. Knapp 1930.

der Menge und Art der vorhandenen Lösungsmittel nach S. 907 und der Untersuchung des Wachsgemisches auf Art und Menge der verseifbaren und unverseifbaren Bestandteile. Die genaue Ermittlung der in komplizierten Gemischen vorliegenden Wachsorten ist, wenn überhaupt, meist nur durch langwierige Untersuchungen möglich, da die gebräuchlichen Kennzahlen hier versagen.

Die wasserhaltigen Schuhcremes werden durch Verseifung von Gemischen künstlicher und natürlicher Wachse mit Pottaschelaugen unter Zusatz kleiner Mengen von Seifen von Olivenöl, Ricinusöl, Harz usw. hergestellt. Mitunter wird Terpentinöl zugesetzt. Die Färbung erfolgt meist mit wasserlöslichen Nigrosin- oder anderen Teerfarbstoffen. Die Cremes werden auf die verseifbaren und unverseifbaren Bestandteile und deren Kennzahlen, ferner auf Alkaligehalt und Art und Menge der Lösungsmittel geprüft.

R. Linoleum¹.

(Unter Mitwirkung von F. Fritz.)

I. Technologisches.

Linoleum ist eine elastische, besonders als Bodenbelag geeignete Masse, die durch Aufpressen einer plastischen Mischung von stark oxydiertem, mehr oder minder polymerisiertem Leinöl (Linoxyn) und Harzen mit Korkmehl, Holzmehl, Mineralfarben, evtl. auch Ölpechen u. a. auf Gewebe, meist Jute, hergestellt wird. Beim „Inlaid“-Linoleum sind die Muster nicht aufgedruckt, sondern aus verschieden gefärbter Linoleummasse zusammengesetzt.

Für die Herstellung kommen noch immer in erster Linie das Tücherlinoxynverfahren nach F. Walton und das Schwarzölverfahren nach Parnacott-Taylor in Betracht. Vielfach ausgeübt wird die Leinöloxydation in Trommeln nach J. und Ch. Bedford und Walton. Weitere zahlreiche Versuche einer Vereinfachung und Beschleunigung der Fabrikation sind bisher nicht zu besonderen praktischen Erfolgen gediehen.

Tücherlinoxynverfahren nach Walton. Man läßt Leinöl, welches vorher durch Erhitzen mit 2% Bleiglätte oder Mennige bei 180° in Firnis übergeführt wurde, in hohen, auf etwa 38—42° geheizten Kammern über senkrecht hängende, 6—7 m lange dünne Baumwolltücher (Musselgewebe) täglich morgens und abends in Abständen von 12 h einmal herabrieseln. Der Firnis trocknet in der Zwischenzeit an, d. h. er erstarrt dabei hauptsächlich durch Oxydation, vielleicht auch etwas durch Polymerisation zu einer gallertartigen festen Masse (Linoxyn)². Die Bildung der Firnishaut ist mit Entwicklung stechend riechender Abgase (Ameisensäure u. dgl.) verbunden. Die nach etwa 4 Monaten gegen 2 cm starke Linoxynschicht wird samt den Geweben mittels eines Walzwerkes zermalm und darauf mit Harzen zu einer dunklen elastischen Masse (Linoleumzement) verschmolzen. Gewöhnlich nimmt man dazu 800 kg Tücherlinoxyn, 150 kg Kolophonium und 50 kg Kauri- oder Kongokopal. Den Linoleumzement läßt man zwecks Verbesserung seiner Eigenschaften 6 Wochen lagern und verknetet ihn dann gründlich mit Korkmehl oder Holzmehl und dem gewünschten Farbton entsprechenden Farbzusätzen zur eigentlichen Linoleummasse in dampfgeheizten Mischmaschinen

¹ S. auch H. Fischer: Geschichte, Eigenschaften und Fabrikation des Linoleums, 1924; F. Fritz: Das Linoleum und seine Fabrikation, 1926; Luttringer: La Linoxynetle Linoleum, 1928; H. G. Bodenbender: Linoleum-Handbuch, 1931.

² Die Bezeichnung Linoxyn kommt sonst nur dem Oxydationsprodukt des reinen Leinöls zu, das weder Sikkative noch unverändertes Leinöl enthält, s. auch Fahrion: Trocknende Öle, S. 244. Über die Zusammensetzung des Linoxyns s. S. Merzbacher: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 36, 346 (1929).

(Walzwerke, Wurstmacher). Zuletzt wird die Linoleummasse mittels einer Stachelwalze in kleine Flocken zerrissen, zwischen Preßwalzen mächtiger Kalanders gebracht und auf die 2 m breite Juteunterlage aufgewalzt. Inlaidware wird durch mustergemäßes Aufschichten der verschieden gefärbten Linoleummassen auf das Jutegewebe erzeugt. Zur Abgrenzung der Figurenteile dienen Schablonen aus Zinkblech, welche dem Muster entsprechende Durchbrechungen aufweisen und durch die der feinstgekörnnte Linoleumstoff auf die Juteunterlage gestrichen wird. Mächtige hydraulische Pressen vereinigen schließlich den noch losen, leicht verschiebbaren Linoleummassenauftrag zu einer buntgemusterten widerstandsfähigen Linoleumbahn. Beim Herstellen von Granitlinoleum walzt man an Stelle des einfarbigen Linoleumstoffes mehrfarbig gemischten und feingekörnten mittels des Kalanders auf. Die Linoleummasse wird gewöhnlich ungefähr nach folgenden Ansätzen (in kg) zusammengesetzt:

	Einfarbige Ware	Inlaidware	Granitware	Taylorware
Korkmehl	25	—	—	25
Holzmehl	—	25	25	—
Linoleumzement .	20	23—25	20	—
Schwarzöl	—	—	—	15
Farben	10	8—15	8—12	3,5

Um genügenden Zusammenhang und ausreichende Widerstandskraft zu erlangen, werden die fertigen Linoleumbahnen nach vorherigem Bestreichen der Juterückseite mit einer roten Ölfarbe 3—4 Wochen in 15 m langen Falten in 45° warme Trockenkammern gehängt.

Schwarzölverfahren nach Taylor. Für wohlfeile Linoleumsorten¹ verfestigt man das Leinöl hauptsächlich durch Polymerisation, indem man es etwa 10 h in eisernen Kesseln über offenem Feuer mit 2—3% Bleiglätte auf 285° erhitzt und darauf bei gleicher oder höherer Temperatur so lange Luft einbläst, bis Gerinnen einsetzt. Dann ist das sog. Schwarzöl fertig und wird durch Umstürzen des Kessels in flache eiserne Pfannen zum Abkühlen entleert. Seine Weiterverarbeitung für einfarbige Ware geschieht ähnlich, wie beim Waltonverfahren beschrieben.

Nach 2—3tägigem Verweilen im Trockenhaus bei 45—50° ist die Schwarzölware (Taylorlinoleum) gewöhnlich schon verkaufsfähig; sie läßt sich dann nicht mehr mit dem Fingernagel abkratzen. Die Linoleumbahnen werden entweder einfarbig oder nach dem Bedrucken auf Rotations- oder Flachdruckmaschinen (Ölfarbenaufdruck) verkauft. Der im Vergleich zum Waltonlinoleum zu großen Klebrigkeit wegen läßt sich Schwarzöllinoleum nicht zu Inlaidware verarbeiten. Außerdem würde auch die rauhe Oberfläche störend empfunden werden. Der brenzlige Geruch verliert sich im Laufe der Zeit, ist also nicht hinderlich².

Linkrusta-Tapeten entstehen durch Aufwalzen einer stark kreidehaltigen Linoleummasse, die nur Holzmehl, aber kein Korkmehl enthält, auf kräftiges Papier. Durch eine Prägewalze wird die Oberfläche der Linkrusta mit einer Musterung versehen.

Wenn auch zur Linoleumherstellung vorwiegend Leinöl verwendet wird, so hat man doch schon mehrfach auf andere Öle zurückgegriffen, wie Tran, Holzöl, Perilla-, Soja-, Traubenkern-, Niger-, Hanf-, Nuß-, Mohn-, Sonnenblumen-, Candelnuß-, Plukenetiaöl u. a.³ Harzöl ist nicht geeignet, ebenso wenig geben Peche, ausgenommen die Destillationsrückstände vegetabilischer Öle, einen Ersatz für Linnoxyn. Auch Altkautschuk, Nitrocellulose, Leim-Glycerinmischungen u. a. sind als Bindemittel für Kork benutzt worden⁴.

¹ Die Meinungen darüber, ob nicht das Taylor-Linoleum überwiegende Vorzüge vor dem Walton-Linoleum hat, sind noch geteilt.

² Über ein kontinuierliches Schnellverfahren zur Linnoxyngewinnung, bei welchem Leinöl, auf Linnoxyn verteilt, in rotierenden Trommeln erhitzt wird, s. A. Eisenstein: Ztschr. angew. Chem. **44**, 478 (1931).

³ F. Fritz: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **27**, 1 (1920).

⁴ F. Fritz: ebenda **30**, 256 (1923).

II. Chemische Prüfung.

1. Der Ätherextrakt des Linoleums enthält außer Harz und evtl. Beimengungen fremder Öle nennenswerte Mengen Leinöl, wenn die Oxydation zu Linoxyn ungenügend war. Die Beurteilung des Linoleums nach dem Ätherextrakt ist aber unsicher¹.

2. Linoxyn ist in Äther fast unlöslich, ebenso in CHCl_3 und CS_2 ; es löst sich aber nahezu vollständig in siedendem Eisessig, heißem Anilin, in Tetralin, Benzol-Aceton-Methylalkoholmischungen und unter Druck (bei 150°) auch in Benzol allein. Durch Behandeln mit kochender alkoholischer Lauge kann Linoxyn, das sich mit tieferer Farbe löst, in die löslichen Kalisalze oxydierter Fettsäuren verwandelt werden.

Die annähernde Trennung des Gemisches Linoxyn + Harz (beide nicht quantitativ trennbar) von Kork, Mineralsubstanz usw. gelingt durch lstd. Erhitzen von etwa 2 g Linoleum mit 25 ccm Benzol im Einschlußrohr bei 150° *. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit Benzol, treibt vom Filtrat das Benzol ab und wägt den im CO_2 -Strom bei 100° getrockneten Extrakt. Er kann bis zu 4% des Korkgewichtes (s. u.) benzollösliche Korkbestandteile enthalten.

Tabelle 196. Kennzahlen einiger Waltonlinoxync².

Linoxyn	d g/l	Asche %	Ver- seifungs- zahl	Jod- zahl	Gesamtfettsäuren		
					Nicht- oxydiert %	Oxydiert % wasser- unlöslich	wasser- löslich
Waltonöl (weich) .	1079 (14,5 ⁰)	1,40	272	59,1	32,2	30,7	17,4
Dgl. (normal) . . .	1073 (17 ⁰)	0,92	294	60,7	33,2	34,1	20,9
Dgl. (stark oxydiert)	1043 (18,5 ⁰)	1,27	307	48,7	36,5	36,7	12,6

3. Der benzolunlösliche Rückstand wird bei 110° getrocknet und nach dem Wägen verascht. Die Menge der Asche setzt sich aus der des Linoxyns, des Korkes, der Erdfarben und Füllstoffe zusammen. Die Differenz Asche gegen

Tabelle 197. Prozentuale Zusammensetzung von Linoleum³.

Fabrikat	Benzol- extrakt	Gesamt- asche	Organische Kork- substanz	Wasser
Deutsch 275	24,0	20,3	53,0	2,8
Taylor Terrakotta . .	15,5	10,0	71,5	2,7
Taylor hellgrün . . .	13,2	19,3	64,7	2,6

¹ S. auch H. Ingle: Journ. Soc. chem. Ind. **23**, 1197 (1904), der 16,9—23,3% Ätherextrakt bei verschiedenen Linoleumsorten fand, aber diesen Zahlen wenig Bedeutung beimaß. Er bevorzugte zur Beurteilung die Biegeprobe, den Aschengehalt (7,6—29%) und die Aufsaugungsfähigkeit für Wasser.

* Ulzer u. Baderle, s. Benedikt-Ulzer: S. 540/41 (1908). Eine Kritik dieser Methode s. F. Fritz: Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **17**, 126 (1910).

² F. Fritz: Das Linoleum usw. 1926, gibt Analysen von 34 Tücherlinoxynen aus verschiedenen Fabriken (28,6% nicht oxydierte Fettsäuren, 48,4% Oxysäuren, 9,5% wasserlösliche Fettsäuren); s. auch Eibner u. G. Ried: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **32**, 233 (1925).

³ Ulzer u. Baderle: l. c.

Gesamtrückstand ergibt die Menge der organischen Korksubstanz. Bei über 20% Asche im benzolunlöslichen Rückstand ist das Linoleum häufig brüchig.

Zur Prüfung auf Abnutzbarkeit wird die Einwirkung von Wasser, verdünnten Säuren, Laugen, Seifenlösungen und Ölen wie Petroleum und Terpentinöl festgestellt.

III. Mechanische Prüfung.

Wichtiger als die noch wenig ausgebildete chemische Prüfung ist, wie S. 936, Fußnote 1, erwähnt, die mechanische Untersuchung auf Biegsamkeit, Zugfestigkeit und Dehnung sowie Wasserdurchlässigkeit¹.

S. Faktis.

(Bearbeitet von G. Meyerheim.)

I. Herstellung, Eigenschaften und Anforderungen².

„Faktis“ (caoutchoucs factices, künstlicher Kautschuk) sind Kautschuk-surrogate, die aus fetten Ölen, insbesondere Leinöl, Rüböl, Cottonöl und Ricinusöl, entweder durch Erhitzen mit 15–20% Schwefel auf 140–160° (brauner Faktis) oder durch Einwirkung von 15–30 Teilen S_2Cl_2 bei Temperaturen nicht über 70° (weißer Faktis) hergestellt werden. Weiße Faktis sind schwach gelblich, krümelig (nicht schmierig), elastisch, braune Faktis dunkelbraun, kautschukähnlich, aber leichter als dieser zerreibbar.

Der chemische Verlauf der Reaktion zwischen fetten Ölen und Schwefel in der Wärme bzw. Chlorschwefel in der Kälte ist noch nicht völlig geklärt. Im wesentlichen handelt es sich um Additionsreaktionen, analog der Vulkanisation des Kautschuks, wobei ein Teil freien Schwefels kolloidal gelöst bleibt. Daneben findet aber bei der Einwirkung von S_2Cl_2 unter HCl-Abspaltung auch Substitution statt; ferner werden die Glyceride teilweise gespalten, und die Spaltprodukte reagieren ihrerseits mit HCl bzw. S_2Cl_2 .

Die zur Faktisbildung erforderlichen Mengen Chlorschwefel sind bei Tran 14–16%, Olivenöl 15%, Leinöl 18%, Baumwollsaatöl und Ricinusöl etwa 20%, Sesamöl 30%³.

Zu den besonders geschätzten weißen Faktis gehören die sog. französischen, mit Ricinusöl hergestellten Sorten. Ein Gemisch von Ricinusölfaktis mit Paraffinöl oder festem Paraffin ist der „Para français“. Gewöhnliche Faktis haben $d > 1$; durch Zusatz von Vaseline, Mineralölen oder Paraffin entstehen die schwimmenden Faktis, $d < 1$.

Weiße und braune Faktis sind mit alkoholischer Lauge vollkommen verseifbar unter Bildung von wasserlöslichen Seifen geschwefelter Fettsäuren. Bei der Verseifung und auch beim Heißvulkanisieren von ungenügend verfactigten Chlorschwefelprodukten kann ein Teil des Chlors in Form von HCl unter Bildung

¹ Burchartz: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 17, 285 (1899); Ingle: l. c.

² S. auch Ditmar: Technologie des Kautschuks, 1915. F. Frank u. E. Marckwald: Lunge-Berl. C.T.U., 7. Aufl. Bd. 3, 1209f. 1923; A. Dubosc: Les Caoutchoucs factices ou huiles vulcanisées. Paris: A. D. Cillard 1927; P. Alexander in Ullmann: Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. 6, S. 541.

³ A. Sommer: D.R.P. 50282 (1890).

einer neuen Doppelbindung abgespalten werden, was z. B. bei Stoffgummierungen eine Zerstörung des Stoffes begünstigen kann. Deshalb werden dem weißen Faktis fast immer einige Prozent MgCO_3 oder Kreide zugefügt, um die abgespaltene HCl zu neutralisieren. Sehr stark gefüllte Faktis werden zu geringeren Sorten Radiergummi verwendet; diese enthalten oft keinen Kautschuk, sondern nur Faktis in Gemisch mit scharfkantigem Sand, Glaspulver u. dgl.

Guter Faktis soll möglichst wenig (höchstens 1%) freien Schwefel, im allgemeinen nicht über 20% acet unlösliche Substanz und möglichst wenig Asche enthalten. Richtlinien für die Wertbestimmung und Untersuchung der Faktis sind bisher nicht aufgestellt, doch lassen sich aus den in Tabelle 198 angeführten Daten und nachfolgenden, dem Untersuchungsgang für Kautschuk angepaßten Prüfungen Anhaltspunkte gewinnen¹.

Tabelle 198. Analytische Daten von weißem und braunem Faktis².

Art des Faktis	S %	Cl %	Asche %	Verseifungszahl	Säurezahl	Bromzahl	Jodzahl, aus Bromzahl ber.	Jodzähl (Wijs)
Weißer Faktis	6,3/6,9	5,0/7,6	1,6/5,2	230/273	0,6/2,7	24/38	37,7/59,7	16/31
Brauner Faktis	3,2/12,7	0,03/0,22	0,05/0,2	110/193 (282)	0,3/1,5	98,5/130	154,6/204,1	13/51

Dubosc³ gibt folgende, von Tabelle 198 zum Teil abweichenden Werte an: Gesamtschwefel bei braunem Faktis 15—20%, bei weißem 7—12%, Chlor bei letzterem etwa ebensoviel, freier Schwefel nicht über 3%, Asche nicht über 4%, Verseifungszahl bei braunem Faktis 100—250, bei weißem etwa 300. Am besten sind diejenigen Faktis, die am wenigsten acet unlösliches, unverändertes Öl enthalten.

II. Untersuchung.

1. Die Asche wird nach S. 120 unter Verwendung von etwa 2—5 g Substanz bestimmt; bei Gegenwart nicht glühbeständiger Carbonate (s. o.) glüht man in der Praxis nur schwach, so daß möglichst kein CO_2 entweicht.

2. Bestimmung von Chlor, Schwefel, Verseifbarem und Unverseifbarem. 5 g zerkleinerter Faktis werden im Soxhlet od. dgl. erschöpfend (etwa 8 h) mit wasserfreiem Aceton extrahiert. Der Acetonextrakt enthält den freien Schwefel, freies und partiell geschwefeltes fettes Öl sowie Mineralöl. Die eigentliche (mit Schwefel abgesättigte) Faktissubstanz ist in Aceton fast unlöslich. Der nach dem Abtreiben des Lösungsmittels bei 90—95° einige Minuten in schräg liegendem Kolben getrocknete Extrakt wird gewogen und der Bestimmung des verseifbaren (fetten) und unverseifbaren (Mineralöl-) Anteiles (nach S. 728) unterworfen. Ferner bestimmt man den Schwefelgehalt (gebunden) des Verseifbaren sowie in einer zweiten Probe des Extrakts den Gesamt-Schwefelgehalt; die Differenz der gefundenen Prozentmengen Schwefel ergibt den Gehalt an freiem Schwefel. Jodzähl und Verseifungszahl des Verseifbaren sind evtl. von Belang.

Im unlöslichen Extraktionsrückstand wird das Verseifbare, der Schwefelgehalt, bei weißem Faktis auch der Chlorgehalt ermittelt. Die Schwefelbestimmung erfolgt nach S. 103, die Chlorbestimmung durch Schmelzen mit Soda-Salpeter und Titration des Chlors nach Volhard; die Carius-Methode, bei der leicht heftige Explosionen auftreten, ist ungeeignet.

Vielfach beschränkt man sich auf die direkte Ermittlung des Gesamtgehaltes an Chlor, Schwefel, Asche, Verseifbarem und Unverseifbarem im Ausgangsmaterial und stellt vom verseifbaren Anteil den Schwefelgehalt, Jodzähl und Verseifungszahl fest.

¹ S. auch Fr. Frank u. E. Marckwald: l. c.

² Vaubel: Gummi-Ztg. 27, 1254 (1912/13). ³ Dubosc: l. c., S. 201.

3. Prüfung auf freie Säure. Eine Ausschüttelung von Faktis mit kaltem Wasser (1:20) darf nur ganz minimal sauer gegen Kongopapier reagieren.

4. Prüfung auf Magnesium- und Calciumchlorid. Digeriert man Faktis mit 96%igem Alkohol (1:20) $\frac{1}{2}$ h bei 50—60°, so soll die alkoholische Lösung mit AgNO_3 nach 1 h höchstens schwache Opaleszenz zeigen. Der Verdampfungsrückstand des abfiltrierten alkoholischen Auszuges soll, auf Faktis bezogen, nicht über 0,4% ausmachen.

5. Erhitzungsprobe. Beim Erhitzen auf 100—110° (1 h) soll sich Faktis (namentlich trockener, weißer Faktis) nicht wesentlich verändern und keine Säuredämpfe entwickeln; weißer Faktis, der für Heißvulkanisate verwendet werden soll, ist 1 h lang bis auf 130° zu erhitzen und festzustellen, ob ein miterhitzter Streifen blauen Lackmuspapiers gerötet wird.

T. Mineralöllösliches Ricinusöl.

Das als Schmiermittel, z. B. für Flugmotoren, sehr geschätzte Ricinusöl wird, da es in reinem Zustand für Schmierzwecke zu teuer ist und sich wegen seiner Schwerlöslichkeit in Mineralschmierölen mit diesen nicht ohne weiteres verdünnen läßt, durch besondere chemische oder thermische Behandlung in mineralöllösliche Produkte übergeführt, welche trotz der Veränderung ihrer chemischen Zusammensetzung handelsüblich als „mineralöllösliche Ricinusöle“ bezeichnet werden.

Z. B. wird ein in Mineralöl lösliches polymerisiertes Ricinusöl als sog. „Aethricin“ durch Erhitzen von Ricinusöl mit wasserentziehenden Katalysatoren auf 200—250° gewonnen¹. Ein anderes, von der gleichen Firma früher auch für Schmierzwecke hergestelltes polymerisiertes Ricinusöl² „Dericinöl“ (früher Floricinöl genannt) dient heute nur noch medizinischen Zwecken (als Salbengrundlage und für Injektionen, z. B. bei Tuberkulose); es wird als Rückstand erhalten, wenn man durch Erhitzen von Ricinusöl auf etwa 300° etwa 10% Zersetzungsprodukte des Öles (Önanthol, Undecylensäure, Acrolein usw.) abdestilliert.

Tabelle 199. Kennzahlen von Ricinusöl, Aethricin und Dericinöl³.

Öl	d_{15}	Erstarrungspunkt °	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Acetylzahl	E_{50}	E_{100}
Ricinusöl . .	0,950 bis 0,974	—10 bis —18	bis 3	176 bis 187	81—90	146 bis 154	17 bis 19	2,4
Aethricin . .	0,950	unter —20	1,6 (bis 2,6)	191 bis 192	108	110	18 bis 20	4,4 bis 4,5
Dericinöl . .	0,9505	unter—20	12,1	191,8	101,0	67,4	—	—

In anderer Weise⁴ gewinnt man ein mineralöllösliches Produkt aus Ricinusölfettsäuren durch Wasserabspaltung und Kondensation derselben zu Polysäuren bei etwa 200° und Verestern der Polysäuren mit Ricinusöl in Gegenwart von Zinn als Katalysator bei etwa 235°. Diese Produkte sind neutrale Triglyceride der Polyricinolsäuren, sehr viscos ($E_{50} = 70$, $E_{100} = 8,0$) und in Mineralölen leicht löslich.

¹ Chem. Fabrik Dr. H. Nördlinger, Flörsheim a. M., D.R.P. 529557 (1931).

² Dieselbe: D.R.P. 104499 (1898).

³ Eigenschaften des Dericinöls nach Fendler: Ber. Dtsch. pharmaz. Ges. **14**, 135 (1904); diejenigen des Aethricins nach briefl. Mitt. der Herstellerfirma vom 10. 3. 1932.

⁴ G. Schicht, A.-G.: D.R.P. 333155 (1918).

Ricinusöl läßt sich auch durch Behandlung mit Formaldehyd und nachheriges Blasen mit Luft in eine mineralöllösliche viscose Form überführen.

Die „mineralöllöslichen Ricinusöle“ sind im Gegensatz zum normalen Ricinusöl in Alkohol und Eisessig unlöslich (weitere Unterschiede s. Tabelle 199); außer zum Verdicken von Mineralschmierölen dienen sie auch zur Herstellung von konsistenten Fetten, wasserlöslichen Ölen, Appreturoilen, Lederfetten u. dgl.

Man untersucht sie auf freie Säure (s. S. 110), Viscosität (s. S. 15f.), Löslichkeit in den verschiedenen in Betracht kommenden Mineralölen und Viscosität dieser Lösungen.

U. Pharmazeutisch und kosmetisch verwendete Fettprodukte.

I. Pharmazeutische Verwendung.

In der Pharmazie¹ dient Olivenöl als Träger von Medikamenten und Mittel für Einreibungen, innerlich gegen Gallenkolik, als Klysma (hierfür auch Sesamöl); Ricinusöl, Crotonöl und Kurkasöl dienen als purgierende Mittel, Kakaobutter, Schweineschmalz und Talg als Salbengrundlagen.

Chaulmoogra- und Hydnocarpusöl (s. S. 790) bzw. die Äthylester der entsprechenden Fettsäuren wirken entwicklungshemmend und desinfizierend gegenüber Tuberkel- und Leprabacillen und werden gegen Lepra intramuskulär injiziert². Zahlreiche Tuberkulose- und Leprapräparate enthalten als wirksames Prinzip Derivate dieser beiden Säuren. Die Margosäure (s. S. 631) aus den Samen des indischen Margosabaumes soll therapeutisch den Chaulmoograpräparaten noch überlegen sein³, die K-, Na- und Cu-Seifen sowie die Äthylester dieser Säure sollen bei der Krebsbehandlung gute Erfolge gegeben haben⁴.

Die Fette werden ferner als erweichende und deckende Mittel bei Excoriationen, oberflächlichen Ulcerationen, Verbrennungen usw. angewandt, entweder allein oder als Salben und Linimente, z. B. Kalkwasser und Leinöl (1:1), die gleichzeitig antiseptische oder adstringierende Substanzen enthalten. An Stelle von Glyceridfetten, z. B. Schweinefett (*Adeps suillus*), werden auch Lanolin (*Adeps lanae cum aqua*), Eucerin (s. S. 961), Vaseline oder Mischungen mit Bienenwachs, Walrat, Ceresin usw. je nach den Anforderungen des einzelnen Falles benutzt. Zu deckenden Salben z. B., die längere Zeit auf der Applikationsstelle bleiben sollen, benutzt man Salbengrundlagen, die hoch über der Hauttemperatur schmelzen.

Gegen Seborrhöe (Schuppen) der Kopfhaut und Haarausfall hat sich bei langjähriger Benutzung eine Mischung von je 5 Teilen *Acidum tannicum* und Chloralhydrat, 3 Teilen *Ol. ricini*, 50 Teilen *Spiritus coloni*, 200 Teilen 70%igem Alkohol neben einer Kopfsalbe von je 5 Teilen *Sulfur praecip.* und *Liquor carbonicum detergens* (mildes Teerpräparat aus Steinkohlenteer und Quillajarinde) auf 100 Teile *Vaselin flav.* bestens bewährt, ebenso gegen Seborrhöe der Gesichtshaut und der Brust ein Gemisch von je 2 Teilen *Liquor carb. detergens* und *zinc. oxydat.* auf 30 g Eucerin. In den letzten beiden Fällen sind die Fette nicht nur Träger der spezifischen anderen Medikamente, sondern sie wirken wie Ricinusöl

¹ E. Poulsson: Lehrbuch der Pharmakologie, 9. Aufl., S. 271. Leipzig: S. Hirzel 1930. H. Truttwin: Kosmetische Chemie, 1. Aufl. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1920.

² H. Schloßberger: Ztschr. angew. Chem. 37, 4 (1924).

³ K. K. Chatterji u. R. N. Sen: Ind. Journ. med. Res. 8, 356 (1920); K. K. Chatterji: Calcutta med. Journ. 14, Nr. 8 (1920); Ind. Journ. med. 1, 3 (1920).

⁴ Chatterji: Lancet 209, 1063 (1925).

im Haarwasser auch als solche der Sprödigkeit der Haut entgegen. Da in der Dermatologie die Fälle selbst oft sehr verschieden liegen, ist auch die Abstimmung der Rezepte sehr variabel.

Außer den reinen Fetten und Ölen werden in der Pharmazie als selbständige Spezialmedikamente noch Verbindungen der natürlichen Fette und Öle und der Fettsäuren mit Jod (s. u.), Brom, Chlorjod, Chlorbrom, Phosphor, Schwefel oder Jod und Schwefel usw. verwendet. Über pharmazeutische Benutzung von Dericinöl s. S. 939.

Die Jodfette werden nach verschiedenen patentierten Verfahren durch Behandeln halbtrocknender Öle u. dgl. mit zur völligen Sättigung ungenügenden Mengen Chlorjod, Jodwasserstoff u. a. hergestellt. Sie finden als Ersatz für Lebertran, dessen therapeutische Wirkung außer den Vitaminen auch seinem geringen Jodgehalte zugeschrieben wird, hauptsächlich aber als Ersatz für KJ oder NaJ gegen Lues, Asthma, Arteriosklerose, Skrofulose usw. Verwendung, Jodipin injiziert auch als diagnostisches Mittel, z. B. zur Kontrastdarstellung für Röntgenaufnahmen.

Chemisch genau definierte Produkte sind Sajodin¹, monoiodbehensaures Calcium $\text{Ca}(\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2\text{J})_2$ und Jodostearin², d. h. Taririnsäurejodid $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2\text{J}_2$. Jodella ist ein Jodeisenlebertran; Jodipine³ sind ölige Jodadditionsprodukte des Sesamöles mit verschiedenem Jodgehalt: 1. mit 10% J, hellgelb, $d_{20} = 1,004$ bis $1,009$; 2. mit 20% J, gelb, $d_{20} = 1,104$ — $1,114$; 3. dgl. „dünnflüssig“, hellgelb, $d_{20} = 1,070$ — $1,080$; 4. mit 40% J, bräunlichgelb, $d_{20} = 1,36$ — $1,38$; 5. dgl. „dünnflüssig“, gelblichbraun, $d_{20} = 1,32$ — $1,34$. Die 40%igen Jodipine sind vor Licht geschützt aufzubewahren. Dijodyl Riedel ist ein Ricinstearolsäuredijodid 4 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOH} \cdot \text{CH} \cdot \text{CJ} : \text{CJ}(\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, farb- und geschmacklose, lichtbeständige Krystallnadeln vom Schmelzpunkt $71/72^\circ$, in Wasser unlöslich, in Benzol schwer löslich, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln sowie in wässriger Lauge (in dieser unter Salzbildung) löslich; Jodgehalt 46%.

Die wasserunlöslichen Jodfette sollen wegen der langsameren Jodausscheidung im Körper im Vergleich zu Jodkalium verhältnismäßig nachhaltiger wirken und, richtig dosiert, Jodismus und andere Nebenerscheinungen des Jodkalis eher vermeiden lassen. Allerdings wird anorganisch gebundenes Jod vom Körper viel leichter resorbiert⁵.

Prüfung.

Die Jodfette werden in erster Linie physiologisch geprüft. Ihr Wert steigt mit dem Jodgehalt, der Resorbierbarkeit, bzw. der Zeitdauer und Vollständigkeit der Jodausscheidung im Körper. Chemisch und pharmakologisch prüft man sie daher vornehmlich auf vorstehende Eigenschaften.

Die Halogenbestimmung kann außer nach S. 108 auch nach den unten beschriebenen Methoden erfolgen.

Folgende Beispiele zeigen die für die betreffenden Präparate von den herstellenden Fabriken vorgeschriebenen Prüfmethode⁶.

¹ I. G. Farbenindustrie A.-G., Pharm. Abt., dargestellt durch E. Fischer.

² F. Hoffmann-La Roche u. Co., A.-G., Berlin.

³ E. Merck, Darmstadt.

⁴ J. D. Riedel-E. de Haën A.-G. Berlin, D.R.P. 296495 (1914); s. W. Wende: Riedel-Arch. **1921**, Heft 3. Bei im Vergleich zu KJ bedeutend geringerer Eingabe von hoher Wirksamkeit, s. auch Oelze: Dermat. Wchschr. **1919**, Nr. 52, 827; **71**, 743 (1920); E. Keeser: Riedel-Arch. **1921**, Heft 1.

⁵ Vgl. W. Daitz: Chem.-Ztg. **57**, 482 (1933).

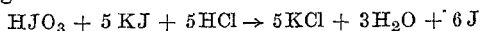
⁶ S. auch F. Stadlmeyer, in Lunge-Berl: Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 7. Aufl., Bd. 3, S. 1034f. 1923.

a) Jodipin¹.

α) Neutralität. Eine Mischung von 1 ccm Jodipin, 10 ccm Chloroform und einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung muß durch einen Tropfen 0,1-n KOH gerötet werden.

β) Wassergehalt. Beim Schütteln von 10 ccm Jodipin mit 50 ccm Petroleum darf keine Trübung durch Wasser auftreten.

γ) Jodgehalt. Man verseift von 10- und 20%igem Jodipin je 2 g, von 40%igem 0,5 g mit 15 ccm alkoholischer Kalilauge (3 g KOH in 15 ccm 86 gew.-%igem Alkohol) und versacht vorsichtig die eingedampfte Seife. Die Asche wird in genau 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung filtriert; 25 ccm Filtrat werden mit 3 ccm 25%iger Salzsäure und 50 ccm frischbereitetem Chlorwasser gekocht, bis alles Jod zu Jodsäure oxydiert und das überschüssige Chlor vertrieben ist. Nach dem Erkalten und Zusatz von 2 g Kaliumjodid wird das freigewordene Jod mit 0,1-n Thiosulfatlösung titriert. Nach der Reaktion



stammt $\frac{1}{6}$ der titrierten Jodmenge aus dem Jodipin.

b) Sajodin, ein weißes, geschmackfreies Pulver, das nach dem Trocknen bei 100° mindestens 24,5% Jod (theor. 26,1%) enthalten soll, ist in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, in Chloroform und Benzol löslich.

0,3 g Sajodin spalten, im Reagensglas erhitzt, reichlich Joddämpfe ab; daneben tritt Fettsäuregeruch auf.

Beim Zusatz von 3 Tropfen absolutem Alkohol zu einer Lösung von 0,25 g Sajodin in 5 ccm Chloroform darf höchstens Opalescenz auftreten und sich nach 24 h nur sehr wenig Bodensatz abscheiden.

Man schüttelt 1 g Sajodin mit 20 ccm Wasser und filtriert. Das Filtrat muß gegen Lackmus neutral reagieren, darf keinen Abdampfdruckstand hinterlassen und durch Silbernitrat- und Bariumnitratlösung nicht getrübt werden.

Jodgehalt. Man verseift 2 g bei 100° getrocknetes Sajodin mit 10%iger alkoholischer KOH, löst den Abdampfdruckstand in Wasser, füllt auf 500 ccm auf und filtriert. In 250 ccm des Filtrats fällt man das Jod unter Zusatz von 20 ccm HNO₃ (1,2) mit 25 ccm 0,1-n AgNO₃ und titriert den Silbernitratüberschuß mit 0,1-n NH₄SCN zurück (Indicator Eisenalaunlösung).

Bromfette werden zum Teil den Jodfetten analog hergestellt; z. B. sind Bromipine (2 Sorten) 10 bzw. 33,3 % Brenthaltende Fette, die innerlich gegen Epilepsie gegeben werden. Die Resorption des Fettes in den Muskeln, der Leber, dem Knochenmark und dem subcutanen Gewebe, wo es nach und nach gespalten wird, bewirkt eine längere und darum wohl nachhaltigere Zurückhaltung des Broms im Organismus als bei Einführung des Broms als Alkalisalz². Sabromin ist dibrombehensaures Calcium, bei dem die Wirkung des Broms ebenfalls langsamer, aber nachhaltiger als beim Bromkalium eintreten soll.

II. Kosmetische Verwendung.

(Unter Mitwirkung von F. Wittka.)

In der Kosmetik³ benutzt man die Fettstoffe meistens in Gemischen, zum Teil auch mehr oder weniger verseift, zur Herstellung von Pomaden, Cremes, Haarpflegemitteln usw.; hauptsächlich werden Lanolin, Rindertalg, Schweineschmalz, Kakaobutter, Cocosfett, Olivenöl, Erdnußöl, Mandelöl, Ricinusöl, Bienenwachs, Walrat und Stearin, oft unter Zusatz von Alkohol, verwendet. An Stelle der leicht ranzig werdenden Fette wird in steigendem

¹ Prüfungsmethode für die pharmaz. Spezialpräparate. E. Merck, Darmstadt.

² Poulsson: Lehrbuch der Pharmakologie, 1930. S. 445.

³ F. Winter: Handbuch der gesamten Parfümerie und Kosmetik. Wien 1927.

Maße Lanolin benutzt, da das in diesem in großen Mengen enthaltene Cholesterin und seine Derivate für die Haut- und Haarpflege von großer Wichtigkeit sind. Z. B. soll das Haarwasser Trilysin reines Cholesterin als hauptwirksamen Bestandteil enthalten. Reine Öle (z. B. Erdnußöl) dienen, meist unter Parfümzusatz, als sog. „Hautfunktionsöle“, ferner auch, z. B. in Indien, zur Körperreinigung (Cocosöl, das oft mit Vaselineöl verschnitten wird). Über Seifen s. S. 854 f.

Die genaue Bestimmung aller verschiedenen Fettstoffe, von denen in Cremes, Pomaden usw. gewöhnlich mehrere gleichzeitig anwesend sind, ist unter Umständen sehr schwierig; in der Technik beschränkt man sich deshalb meist auf die Bestimmung von Wasser (s. S. 117), Alkohol (s. S. 886), Alkali (s. S. 877 f.), der gesamten verseifbaren und unverseifbaren Bestandteile (s. S. 726), des Verhältnisses der vorhandenen freien Fettsäure (meistens Stearin) zum vorhandenen Alkali (s. S. 877) und sucht durch Prüfung der physikalischen Eigenschaften der Proben und durch Vergleichsproben die Zusammensetzung zu ermitteln.

Pomaden (Stangenpomaden und weiche Pomaden) sind die Haut stark fettende Salbenkörper, welche durch Zusammenschmelzen der verschiedenen festen und flüssigen Fettstoffe hergestellt werden. Je nach ihrer Zusammensetzung unterscheidet man Wachspomaden, die mit und ohne Wasser hergestellt werden, Lanolin-, Vaseline-, Harzpomaden usw.

Fettemulsionen sind wässrige Emulsionen verschiedener Konsistenz, die als Fettstoffe Pflanzenöle oder Stearin, auch Wachs, Lanolin, Vaselineöl oder Vaseline enthalten und oft unter Zusatz von Glycerin oder Alkohol hergestellt werden. Als emulgierende Stoffe dienen Seifen, Alkalien, wie Pottasche, Ammoniak, Triäthanolamin oder Borax, oder höhere Alkohole wie Eucerit oder Pflanzenschleime bzw. Dextrine.

Die dünnen Emulsionen dienen hauptsächlich zur Gesichtspflege und enthalten als Fettstoffe Kakaobutter, Bienenwachs oder Vaselineöl.

Cremes sind salbenartige wässrige Emulsionen, die je nach der Art der verwendeten Fettstoffe als Coldcremes (wachshaltig), Stearincrmes und Lanolincrmes unterschieden werden.

Die Coldcremes sind kühlende Hauteremes, die meistens aus Bienenwachs, Walrat und Pflanzen- bzw. Vaselineölen sowie Borax (als Emulgator), geringere Sorten außerdem noch mit Stearin und Pottasche hergestellt werden. Gute Coldcremes enthalten 25—35%, schlechte (seifenhaltige) bis 60% Wasser.

Die Stearincrmes sind nicht sichtbar fettend. Sie werden durch Zusammenrühren von geschmolzenem Stearin mit Wasser und geeigneten Emulgatoren hergestellt. Zur Erhöhung der Geschmeidigkeit wird oft Vaselineöl zugesetzt.

Die Lanolincrmes enthalten als emulgierendes Mittel Lanolin oder aus ihm gewonnene Produkte wie Eucerin (s. S. 961), außerdem große Mengen von Vaselineöl (Niveacreme).

Die Haarpomaden, parfümierte Mischungen fester und flüssiger Fette und Wache, enthalten Bienenwachs, Rindertalg, Schweineschmalz, Kakaobutter, Walrat, Mandelöl, Ricinusöl, Lanolin und Vaseline in den verschiedensten Mischungen.

Die Brillantinen sind Lösungen von Stearin oder Harz in Vaseline (bei fester Brillantine), bzw. in Vaselineöl (bei flüssiger Brillantine).

Haaröle sind Mischungen von verschiedenen Pflanzenölen und Vaselineöl, auch unter Zusatz von Alkohol. Sie enthalten meist Ricinusöl, oft auch Olivenöl, Erdnußöl oder Ölgemische.

Die Haarwässer sind parfümierte alkoholisch-wässrige Lösungen von Pflanzenauszügen oder anderen als haarwuchsfördernd angesehenen Stoffen, z. B. Cholesterin (s. o.); häufig enthalten sie Ricinusöl zur Fettung des Haarbodens.

Die schäumenden Zahneremes sind Mischungen von Glycerin (30—38, mindestens 25%), Seife, zuweilen (in zahnsteinlösenden Cremes) Türkischrotöl, Calcium- oder Magnesiumcarbonat und desinfizierenden Zusätzen, z. B. sauerstoffabgebenden Mitteln. Die Füllstoffe sind insbesondere mikroskopisch auf Sand und andere scharfkantige, das Zahnamail schädigende Stoffe zu prüfen.

V. Abfallfette.

Von Fall zu Fall wird eine möglichst rationelle Ausnutzung aller fetthaltigen Abfallprodukte notwendig. Die zurückgewonnenen Fette (sog. Abfallfette) lassen sich nach ihrer Aufarbeitung wieder der Verwendung, z. B. für Schmierzwecke, Seifenherstellung, Fettspaltung, Glyceringewinnung u. a., zuführen.

Walkfette sind die aus den Seifenwässern der Textilindustrie, z. B. vom Walkprozeß, durch Ansäuern abgeschiedenen Produkte, die auch die verwendeten Schmälzöle (s. S. 896) und daher oft große Mengen Mineralöl enthalten. Sie werden, wenn sie frei von Mineralölen sind, meist acidifiziert und destilliert („weißes Hartolein“).

Auch aus den Wollabfällen, die sich unter den Kamm- und Streichmaschinen ansammeln, erhält man durch Auspressen oder Extraktion ein schwarzes Öl (black oil, recovered oil), das ähnlich aufgearbeitet wird.

Aus Putzlappen, Putzwolle u. dgl. werden in Maschinenwerkstätten usw. vorwiegend Mineralöle, unter Umständen jedoch mit fetten Ölen vermischt, durch Zentrifugieren unter gleichzeitiger Behandlung mit Wasserdampf und Sodalösung oder mit Wasserdampf und Tri¹ und Scheidung der entstehenden Emulsionen zurückgewonnen.

Aus Bleicherden, die zur Ölraffination benutzt worden sind, werden die darin enthaltenen Fettreste durch Extraktion mit Lösungsmitteln oder mit wässrig-alkalischen Salzlösungen oder mit gespanntem Wasserdampf, allerdings meist in stark verändertem, oxydiertem Zustande wieder erhalten.

Soapstocks² und andere als „Seifenfette“, „Pflanzenfettsäuren“ u. ä. gehandelte, aus der Ölraffination stammende Abfallfette (s. auch S. 692): Bei der Laugenraffination der Rohfette wird, wie S. 692 erwähnt, stets eine gewisse Menge Neutralfett vom Soapstock mitgerissen. Betriebsmäßig zersetzt man gewöhnlich den ganzen Soapstock mit Mineralsäure und bestimmt dann den Gehalt der abgeschiedenen Fettmasse, der „Soapstockfettsäuren“, an freien Säuren. Eine unmittelbare Untersuchung des Soapstocks selbst ist im allgemeinen überflüssig, da ohnehin nur die (neutralfetthaltigen) „Soapstockfettsäuren“ weiter in den Handel gelangen; auch ist eine wahre Durchschnittsprobe des ganz inhomogenen Soapstocks nur sehr schwer zu erhalten. Da aber bei der technischen Zersetzung des Soapstocks durch längeres Kochen mit Mineralsäure eine gewisse Nachspaltung des Neutralfettes eintritt³ und somit der Neutralfettgehalt zu niedrig (bis um 6%) gefunden wird, so muß man in besonderen Fällen, z. B. zur Feststellung der wahren Neutralfettverluste bei der Erprobung eines Laugen-Raffinationsverfahrens, wie folgt verfahren: Zur genauesten Prüfung schüttelt man eine (nicht gewogene) kleine Menge (etwa 5–10 g) des Soapstocks mit Äther und verdünnter Mineralsäure (ohne Erwärmen), wobei das Neutralfett zusammen mit den aus den Seifen abgeschiedenen bzw. von diesen adsorbierten freien Säuren in den Äther übergeht. Nach Trocknen, Filtrieren und Eindampfen des Ätherextrakts in üblicher Weise und anschließender Bestimmung der Säurezahl des Fettrückstandes mit 0,5-n oder 0,1-n alkoholischer KOH berechnet sich der Säuregehalt des Ätherextraktes zu (SZ./199) % freier Säure (ber. als Ölsäure), also der Neutralfettgehalt (Raffinationsverlust) zu 100 – (SZ./199) %. Der Verlust wird meist als Verlustfaktor [(199/SZ.) bei Berechnung der freien Säure als Ölsäure, sonst unter Einsetzung der für die betreffende Säure in Frage kommenden Säurezahl, z. B. für Laurinsäure 280] ausgedrückt. Der Verlustfaktor gibt somit an, wie groß der gesamte Raffinationsverlust (Neutralfett + freie Säure) im Verhältnis zur Menge der entfernten freien Säure ist. Enthält z. B. das Fett aus dem Soapstock 45% freie Fettsäuren, so ist der Verlustfaktor $2,22 = (100 : 45)$. Bei sehr guter Raffination beträgt er etwa 1,20, im Mittel etwa 1,65, entsprechend 66% freier Säure im Soapstock.

¹ Kombiniertes Wasch- und Entfettungsverfahren, K. Niessen A.-G., Pasing-München.

² Bearbeitet von F. Wittka.

³ F. Wittka: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 29, 9 (1932).

In der Praxis vermeidet man, wenn möglich, zwecks Zeitersparnis die Äthermethode und zersetzt den Soapstock unmittelbar durch Kochen mit verdünnter Salzsäure. Zur Vermeidung der hierbei durch Nachspaltung eintretenden Neutralfettverluste empfiehlt Wittka (l. c.) folgendes schonendere Verfahren:

Man verdünnt den Soapstock erforderlichenfalls mit lauwarmem Wasser, setzt überschüssige verdünnte H_2SO_4 unter kräftigem Rühren mit breitem Holzspatel zu, bis die Emulsion dünnflüssig geworden ist, kocht dann nur kurz bis zum Klarwerden des Fettes (2—5 min) auf, zieht das Sauerwasser ab, trocknet und filtriert das Fett über Na_2SO_4 und bestimmt die Säurezahl des klaren Filtrats.

Soapstock mit hohem Gehalt an Schleimstoffen und Schmutz gibt auch nach dieser Methode durch Spaltung von freiem Neutralfett zu hohem Gehalt an freier Säure. In diesem Fall führt nur das Ätherverfahren zu richtigen Resultaten.

Kadaver-, Haut-, Darin- und Wurstfette zeigen je nach dem Ursprungsmaterial sehr wechselnde Zusammensetzung. Kadaverfette sind z. B. meist Gemische von Schweinefett, Rinder- und Pferdefett; sie werden vorwiegend nach Farbe und Geruch behandelt. Hautfette, die beim Abschaben gekalkter Blößen abfallen, sind sehr kalkseifenhaltig.

Leimsiederfette (Leimfette), aus den Leimbrühen von der Kalkbehandlung der rohen Lederhäute gewonnen, enthalten meist große Mengen Oxysäuren, ferner Kalkseifen und Leimsubstanzen.

Andere Abfallfette sind z. B. Lederfette (S. 929), im weiteren Sinne auch Knochenfett, Sulfuröl und Wollfett (S. 960).

Die Prüfung der Abfallfette, soweit sie nicht bereits oben beschrieben ist, erfolgt nach den kombinierten Methoden der Fettanalyse (s. S. 724 f.) unter besonderer Beachtung der oft beträchtlichen Anteile an Unverseifbarem, Oxysäuren, Asche (Kalkseifen), organischen Verunreinigungen und Wasser.

Wachse.

A. Chemischer Charakter.

Im Gegensatz zu den eigentlichen Fetten und Ölen, die Glycerinester darstellen, bestehen die Wachse aus Estern höherer Fettsäuren und ein- oder zweiwertiger, teils aliphatischer, teils cyclischer Alkohole; daneben enthalten sie charakteristische Mengen freier Fettsäuren, freier Alkohole und Kohlenwasserstoffe. So enthält z. B. Bienenwachs als Hauptbestandteil Melissylpalmitat, $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}^*$, ferner erhebliche Mengen (14–15 %) freier Säuren (sog. „Cerotinsäure“, ein früher als einheitlich angesehenes Gemisch verschiedener hochmolekularer gesättigter Fettsäuren, vgl. S. 622), sowie hochschmelzende Kohlenwasserstoffe; die schön krystallinen Wachse, Walrat und Chinesisches Insektenwachs, bestehen dagegen im wesentlichen aus neutralen Wachsestern (beim Walrat überwiegend C_{16} , beim Insektenwachs C_{26} -Säuren und -Alkohole). Die in den Wachsen vorkommenden Säuren sind, abgesehen von den im Tuberkelbacillenwachs gefundenen Säuren mit verzweigten Ketten (s. S. 953), durchweg normale Säuren mit paarer C-Atomzahl (s. S. 619f.).

Tabelle 200. Eigenschaften

Art des Wachses	d_{15}^4 g/l	n_D^{20}	Erstar- rungs- punkt ° C	Ver- sei- fungs- zahl	Jodzahl		Reichert- Meißl- Zahl	Fett- säure- gehalt %
					des Öles	der Fett- säuren		
Spermacetiöl, Potwal- tran <i>Huile de spermaceti</i> <i>Sperm Oil</i> <i>Olio di spermaceti</i>	875 bis 890	1,4610 bis 1,4655	nahe unter 0, zuweilen bis + 10	120 bis 150	71—93 (62)	76—93	0,6 bis 2,3	60—65
Döglingtran <i>Huile de l'hyperoodon</i> <i>Arctic Sperm Oil</i> <i>Olio di spermaceti</i> <i>artico</i>	875 bis 885	1,4607 bis 1,4645	— 18	115 bis 136	80—89 (67,1)	82—91	1,1 bis 1,4	57—65

* Die Frage der Einheitlichkeit des sog. Melissyl- oder Myricylalkohols, dem von manchen Autoren die Formel $C_{30}H_{62}O$, von anderen die Formel $C_{31}H_{64}O$ zugeschrieben wird, bedarf noch der Nachprüfung.

Im Gegensatz zu der großen Zahl (etwa 50) verschiedener, technisch verwerteter, in größeren Mengen hergestellter Fettarten¹ besitzen unter den insgesamt bekannten, etwa 280 Wachsen und wachshaltigen Stoffen² nur 9 oder 10 praktisches Interesse (s. Tabelle 200 und 201). Von den angeführten tierischen Wachsen sind die Insektenwachse, wie bekannt, Ausscheidungen des Tierkörpers, welche als Baumaterialien dienen, das Wollfett ist eine Schweißabsonderung, die physiologische Bedeutung des Walrats und Walratöles scheint nicht näher bekannt zu sein; vielleicht entspricht sie einfach derjenigen der Fette.

Die Pflanzenwachse bilden schützende Überzüge für die Blätter oder Früchte, von denen sie ausgeschieden werden, z. B. Carnaubawachs bei der Carnaubapalme.

Mit Ausnahme der flüssigen Wachse (Spermacetiöl und Döglingtran) und des Walrats geben alle Wachse beim Kochen mit alkoholischem Kali (s. S. 113) auf nachherigen Wasserzusatz Trübungen bzw. Niederschläge, da die höheren Alkohole der meisten Wachse in der entstehenden wässrigen Seifenlösung schwer löslich sind. Walrat gibt nach dem Kochen mit alkoholischer 0,5-n KOH auf Zusatz von heißem Wasser keine Trübung; diese entsteht erst beim Abkühlen und auch nur in mäßiger Stärke.

Beim Erhitzen der Wachse tritt, da Glycerin fehlt, kein Acroleingeruch auf (s. jedoch Spermacetiöl). Die Verseifungszahlen sämtlicher Wachse sind infolge ihres hohen Gehaltes an unverseifbaren Alkoholen weit niedriger als diejenigen der Glyceride (s. Tabelle 200 u. 201). Die für Fette ausreichende Verseifungszeit von $\frac{1}{4}$ h genügt bei Verwendung von 2 g Wachs nicht, vielmehr ist mindestens 1 std. Erhitzen nötig (s. S. 955 u. 972).

der flüssigen Wachse³.

Schmelzpunkt der Fettsäuren °C	Erstarrungspunkt der Fettsäuren °C	Bestandteile	Sonstiges
13—21	11—16 (6,2)	Ester von 60—65% Fettsäuren (davon 81% flüssig, ungesättigt, 19% fest, Laurin-, Myristin-, Palmitinsäure) und 32—42% höheren einwertigen Alkoholen, vorwiegend Cetyl- und Olein-alkohol. 1,4—3,5% Glycerin, entsprechend etwa 12—30% Triglyceriden ⁴ .	Riecht schwach tranartig. E_{20} 5,6—7,05. Schmelzpunkt der höheren Alkohole nach Lewkowitsch 25,5—27,5, nach Fendler 32,5 ⁰ ; Jodzahl 64,6 bis 65,8. Die höheren Alkohole sind in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich.
5—16	8—10	Ester von Fettsäuren und 32 bis 43% höherer einwertiger Alkohole (wie bei Spermacetiöl).	Riecht tranartig, neigt zum Verharzen. Schmelzpunkt der höheren Alkohole: 23,5—26,5 ⁰ ; Jodzahl 64,8—65,2. Die höheren Alkohole zeigen dieselben Löslichkeitseigenschaften wie diejenigen des Spermacetiöls.

¹ Im Grün-Halden sind über 1330 Fettarten beschrieben.

² Grün-Halden: Analyse, Bd. 2, Vorwort, S. III.

³ Größtenteils entnommen aus Halden-Grün, Analyse, Bd. 2.

⁴ Nach der chemischen Definition wäre das Öl demnach als Gemisch aus Fett und Wachs zu bezeichnen.

B. Flüssige (tierische) Wachse.

Die einzigen bisher bekannten flüssigen Wachse sind Spermacetiöl (Walratöl) und Döglingtran. Ersteres, das schon seit Jahrhunderten bekannt ist, wird aus dem Speck und den Kopfhöhlen des Spermwales (Potwal), *Physeter macrocephalus*, letzteres vom Entenwal, *Hyperoodon rostratus*, durch Abpressen von den festen Anteilen (Walrat) bei $+4$ bis 10° gewonnen. Chemisch sind die beiden hellgelb bis bräunlich gefärbten Öle kaum voneinander zu unterscheiden. Im Handel erkennt man Döglingtran vielfach an seinem charakteristischen Geschmack (s. auch Tabelle 200).

Spermacetiöl ist ein wertvolles, kältebeständiges Schmieröl für Feinmechanismen, Spindeln und leichte Maschinen, weil es nicht leicht ranzig wird, in den Lagern nicht verharzt und seine Viscosität bei erhöhter Temperatur nur langsam abnimmt. Döglingtran neigt leichter zum Verharzen und ist daher weniger geschätzt.

Während die festen Wachse mit Ausnahme des Wollfettes hauptsächlich aus gesättigten Verbindungen bestehen, sind die flüssigen Wachse größtenteils Verbindungen von ungesättigten Alkoholen der Reihe $C_nH_{2n}O$ mit ungesättigten Fettsäuren. Spermacetiöl dient demgemäß auch zur industriellen Gewinnung des technischen Oleinalkohols, der — im Gegensatz zu den gesättigten Fettalkoholen — nicht durch Hochdruckhydrierung von Fetten bzw. Fettsäuren (S. 822, Anm. 3) hergestellt werden kann, weil bei dieser Reaktion zugleich die Doppelbindungen abgesättigt werden¹.

Geruch, Geschmack und einige Farbenreaktionen der flüssigen Wachse sind denen von Tranen, welche auch verwandten Ursprung haben, sehr ähnlich. Zur Unterscheidung von letzteren dient der hohe Gehalt der Wachse an Unverseifbarem, 35–40 %, ferner ihr niedriges spez. Gew. 0,875–0,883 gegenüber 0,915–0,937 bei Tranen.

Verfälschungen mit fetten Ölen geben sich ferner durch Erhöhung der Verseifungszahl zu erkennen. Mineralöle werden qualitativ durch die Verseifungsprobe S. 113, quantitativ nach S. 115 durch Behandeln des Unverseifbaren mit Essigsäure-anhydrid oder nach S. 958 bestimmt.

C. Feste Wachse.

Eigenschaften der wichtigsten Wachse s. Tab. 201, S. 950.

I. Bienenwachs.

1. Verarbeitung, Eigenschaften, Verwendung.

Das rohe, durch Ausschmelzen der Honigwaben gewonnene Bienenwachs ist meistens gelb, seltener grau oder rötlich- bis schwarzbraun (Madagaskar, Domingo), spröde, von feinkörnigem Bruch, fast geschmacklos und riecht nach Honig.

In kalten organischen Lösungsmitteln ist Bienenwachs schwer, zum Teil gar nicht löslich; in der Wärme löst es sich leicht, namentlich in Chloroform und Tetra. Heißer Alkohol löst die freie Cerotinsäure, einige Ester und Farbstoffe heraus.

¹ Nach Schrauth: *Angew. Chem.* **46**, 461 (1933), ist neuerdings durch geeignete Führung der Hochdruckreduktion auch die Herstellung ungesättigter Alkohole auf diesem Wege gelungen.

Durch Umschmelzen mit schwach schwefel- oder salzsäurehaltigem Wasser wird das Rohwachs geklärt und dann einer Bleichung unterworfen. Bei der Naturbleiche wird es nach Zusatz von 3—5% Talg oder kleinen Mengen Terpentinöl in Form von Körnern, Fäden oder Bändern der Luft und Sonne ausgesetzt. Die Zusätze sollen nach Ansicht von C. Engler als Sauerstoffüberträger wirken. Künstlich wird das Wachs durch Behandlung mit Kaliumbichromat oder -permanganat und Schwefelsäure, mit Bleicherden, Tierkohle u. dgl. gebleicht.

Das reine weiße Wachs ist geruchlos, an den Kanten durchscheinend, schwerer als gelbes Wachs und meist von glattem Bruch.

Der Rückstand vom Klären des Rohwachses gibt abgepreßt das Preßwachs, der Preßrückstand bei der Benzinextraktion noch etwa 10—15% Extraktionswachs.

Von dem gewöhnlichen Wachs, dem Baustoff der Bienenwaben, ist das Klebwachs (Propolis, Vorwachs, Bienenharz) zu unterscheiden, das zum Verschießen der Zellen dient und nur 12—30% Wachs neben 43—84% eines aromatischen Harzes, 3—8% Harzbalsam und einigen Prozenten flüchtiger Nebenbestandteile enthält. Nach eingehenden Untersuchungen von Jungkunz¹ ist das gesamte Klebwachs (auch dessen Wachbestandteil) rein pflanzlichen Ursprungs.

Bienenwachs wird in der Kerzenindustrie, ferner auf pharmazeutische Präparate, Möbel- und Bohnenwachse, Appreturmittel (namentlich für Halbside) verarbeitet.

2. Untersuchung.

Die technisch-chemische Untersuchung des Bienenwachses dient fast ausschließlich der Reinheitsprüfung, da Bienenwachs wegen seines verhältnismäßig sehr hohen Preises sehr häufig verfälscht wird, und zwar sowohl mit gepulverten Mineralsubstanzen (Schwefel, Ocker) als auch mit Talg, Stearinsäure, Japanwachs, Carnaubawachs, Walrat, Harz, Paraffin und Ceresin, zuweilen auch mit Stärke.

a) Vorbereitung zur Untersuchung (Wizöff).

Rohwachs wird zur Entfernung von Honigresten und mechanischen Verunreinigungen über kochendem Wasser, nötigenfalls mehrmals, umgeschmolzen. Nach Erstarren des Wackskuchens wird der am Boden abgesetzte Schmutz abgeschabt, ist seine Menge bedeutend, so wird sie nach S. 119 genauer bestimmt. Schmilzt das Wachs nicht klar (Pollenkörner, Mehl), so filtriert man es im Heißwassertrichter. Mechanische Verunreinigungen (Stroh, Bienenleichen), mineralische Verfälschungsmittel (auch Stärke, Knochenmehl, Sägemehl u. a.) bleiben im Heißwassertrichter zurück.

Kalk- und eisensandhaltige Wachsproben, auch solche, die ausländische, durch gummi-, kautschuk- und guttaperchaartige Stoffe oder Harze verunreinigte Rohwaxe enthalten, lassen sich infolge ihrer Neigung zu Emulsionsbildung schwer klären. Man schmilzt sie zweckmäßig mit 20%iger HCl oder CaCl₂-Lösung um. Bei stark verunreinigten Proben trennt man das Wasser von den Verunreinigungen durch Lösen (Extrahieren) in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff.

Von Wachsprodukten, die nicht homogen zusammengesetzt sind (z. B. Kerzen), schmilzt man in möglichst ein ganzes Stück über Wasser um und kühlt es unter Rühren rasch ab, damit keine Entmischung eintritt.

b) Voruntersuchung (Wizöff).

α) Farbe. Beim Erhitzen mit 80%igem Alkohol, Erkaltenlassen der Mischung und Filtrieren geben reine ungefärbte Wachse ein ganz oder fast farbloses Filtrat; stärkere Gelbfärbung der alkoholischen Lösung, evtl. mit Säuren in Rot umschlagend, deutet auf Zusatz von Teerfarbstoffen.

β) Geruch (bei gewöhnlicher Temperatur oder durch gelindes Erhitzen verstärkt). Bei den meisten europäischen Wachsen frisch und rein (honigartig), bei

¹ R. Jungkunz; Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 39, 7, 30 (1932).

Tabelle 201. Eigenschaften fester

Pflanzliche Wachse	Art des Wachses	d_{15} g/l	n_D	Erstar- rungs- punkt °C	Schmelz- punkt °C	Ver- seifungs- zahl
	Carnaubawachs ¹ (sprich Carna-uba) <i>Cire de carnauba</i> <i>Carnauba Wax</i> <i>Cera di carnauba</i>	990—999 (966—989 bei 20° ²)	1,3928/85 ² (85°)	frisch 78 bis 81, alt 86 bis 87, mit Raf- finations- grad steigend	je nach Alter und Raffina- tionsgrad 80—91	79—94
	Kaffeebohnen- wachs ⁵ <i>Cire de café</i> <i>Coffee berry Wax</i> <i>Cera di caffè</i>	963—988	—	—	60—61	77,5—163
	Candelillawachs ⁶ (Canutillawachs) <i>Cire de candelilla</i> <i>Candelilla Wax</i> <i>Cera di candelilla</i>	950—993 (936)	1,4558 (70°)	63,8—68	67—70 (82) ⁷	47—65
	Baumwollwachs ⁹ <i>Cire de coton</i> <i>Cotton seed Wax</i> <i>Cera di cotone</i>	976—1000	—	—	76,5—80,5 (55—66)	57—76

¹ C. Lüdecke: Seifensieder-Ztg. **40**, 1237, 1274 (1913); Chem. Umschau Fette, u. Harzind. **22**, 40 (1915); Gottfried u. Ulzer: Chem. Umschau Fette, Öle, (1921); d_{20} nimmt mit Aufhellung der Farbe ab. ³ Die bisher aufgefundenen Säuren Ann. **223**, 299 (1884). * Stürcke: ebenda S. 310. ⁵ H. Meyer u. Eckert: Monatsh. u. Bjerregaard: Ztschr. angew. Chem. **23**, 471 (1910); H. Niederstadt: Seifen-H. Meyer u. W. Soyka: Monatsh. Chem. **34**, 1159 (1913); Ragnar Berg: Chem.-zahl sollen vom wechselnden Harzgehalt der Handelsprodukte herrühren. angegeben; G. S. Fraps u. J. R. Rather: Ztschr. angew. Chem. **24**, 524 (1911), $C_{31}H_{64}$?); 15% Melissinsäure, $C_{31}H_{62}O_2$ (?), Schmelzpunkt 88—90°; 10—14% Schmelzpunkt 85°; 10% harzige, nicht näher untersuchte Bestandteile; Spuren 18—20% harzartige Substanz; 74—76% Dotriakontan, $C_{32}H_{66}$; 5—6% Oxylacton, Wachs. Leys: Journ. Pharm. Chim. **1**, 417 (1925), fand 54% Kohlenwasser-u. J. Allan: Chem.-Ztg. **35**, Rep. 556 (1911); C. Piest: Ztschr. angew. Chem. Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **32**, 8 (1925). ¹⁰ Oil Colour Trades

(pflanzlicher und tierischer) Wachse.

Jodzahl	Bestandteile	Sonstiges
8—13,5	Ester vorwiegend gesättigter Säuren mit 24 und mehr C-Atomen (sog. Carnaubasäure, Ceroinsäure) und einwertiger Alkohole (Cerylalkohol, Melissylalkohol, vgl. S. 946) ³ , außerdem ein zweiwertiger Alkohol ⁴ $C_{25}H_{52}O_2$ Schmelzpunkt 103,5/80 und eine Oxysäure $C_{21}H_{42}O_3^*$. Bis 48% Fettsäuren, bis 55% Unverseifbares. Nach Grimme ² etwa 4,6% Glycerin(?).	Von der brasilianischen Wachspalme (Copernicia cerifera). Die „fettgraue“ Rohware wird durch Umschmelzen über Wasser zu „sand-“ oder „courantgrauem“ Wachs, dieses durch Bleichen (unter Paraffinzusatz) zu „gelbem“ und „weißem“ Wachs gereinigt. Weitere Qualitäten: „gelbmittel“, „gelb prima“, „flor gelb“. Verwendung zum Härten anderer Wachse, für Wachsseifen, Kerzen, Schuhputz, Polituren u. a. Acetylzahl 51—60; Säurezahl (2) 4—8 (10).
17—28,8	Etwa 50% gesättigte Fettsäuren (sog. Carnaubasäure) und ein Harzalkohol (Tannol ³). Im Rohwachs Coffein.	Abfallprodukt beim Entcoffeinieren der Kaffeebohnen. Rohwachs riecht nach Rohkaffee, gereinigtes geruch- und geschmacklos. Löslich in reinem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigsäure; schwer löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin. Beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure violettrote Färbung.
12/20 Hübl (57,6 Wijs) ⁷	65—77% (91,2%) Unverseifbares 29,4% (6,6; 4,2) Fettsäuren; 0,34% Asche ⁸ .	Säurezahl 10—21 ⁷ ; Acetylzahl 9—21. In Mexiko aus der Euphorbiacee Pedilanthus Pavonis gewonnen, Ersatz für Carnaubawachs, aber mit nur geringem Härungsvermögen, geruchlos; bei Erwärmen Geruch nach Benzocharz.
20—28	Wachs aus ägyptischer Mako enthält 70% Alkohollösliches (Schmelzpunkt 66—67°), 30% Unlösliches (Schmelzpunkt 68°), 47,5% Unverseifbares, Wachs aus Texas-Baumwolle ¹⁰ 57 bis 68% Unverseifbares.	Beim Abkochen der Baumwolle mit Natronlauge oder Sodalösung vor dem Bleichen aus den Ablaugen gewonnen (0,35 bis 0,55%); Acetylzahl 48—84.

Öle, Wachse, Harze 29, 61, 278, 287 (1922); B. Lach: Chem. Revue üb. d. Fettwachse, Harze 33, 141 (1926). ² Cl. Grimme: Pharmaz. Zentralhalle 62, 249 und höheren Alkohole bedürfen der Nachprüfung (s. S. 946). ⁴ Stürcke: Liebig's Chem. 31, 1227 (1910); F. Munck: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 29, 13 (1932). ⁶ Hare sieder-Ztg. 33, 1145 (1911); McConnel-Sanders: Chem.-Ztg. 35, 1346 (1911); Ztg. 38, 1162 (1914). ⁷ Die Schwankungen von Jodzahl, Schmelzpunkt und Säure-⁸ Zusammensetzung und Kennzahlen des Candelillawachses werden sehr verschieden isolierten 50—52% Kohlenwasserstoff vom Schmelzpunkt 68° (Hentriakontan, Melissylalkohol, $C_{31}H_{63}OH(?)$, Schmelzpunkt 85°; 1% unbekannten Alkohol, eines Phytosterinalkohols, Schmelzpunkt > 130°. H. Meyer u. W. Soyka fanden $C_{30}H_{58}O_3$ (Lanocerinsäurelacton?); danach wäre das Produkt kein eigentliches stoffe, 41% höhere Alkohole und Säuren, 4,2% gesättigte Säuren. ⁹ E. Knecht 25, 396 (1912); Clifford u. Probert: Journ. Soc. chem. Ind. 43, 795 (1924); Journ. 76, 187 (1929).

Fortsetzung der Ta-

	Art des Wachses	d_{15} g/l	n_D	Erstar- rungs- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C	Ver- seifungs- zahl
Pflanzliche Wachse	Montanwachs <i>Cire de lignite</i> <i>Montan Wax</i> <i>Cera di lignite</i>	etwa 1000 (d_{100} 890)	—	—	78—90 (roh) 73—80 (raff.)	60—105 (126)
	Walrat <i>Cétine</i> <i>Spermaceti</i> <i>Spermaceto</i>	894 ¹ —920 Stark schwankende Literatur- angaben, auch bis 970 [807—841 bei 98—100°]	1,4242 (100°)	41—48	42—54 [45—54 ²]	118—135
Tierische Wachse	Wollfett (Wollwachs) <i>Suintine</i> <i>Wool Fat</i> <i>Sugna</i>	932—945 (973)	1,4781/4822 (40°)	30—40 (Fett- säuren 40)	31—43	77—130
	Bienenwachs ³ <i>Cire d'abeilles</i> <i>Bees Wax</i> <i>Cera d'api</i>	956—975 [Gelb: 948—958, Weiß: 956 bis 961 (200°) ²] [818—822 bei 98—100°]	1,4398/4451 (75°)	60—63	60—66 (70) [62—66,5 ²]	88—102 (107)
	Chinesisches Wachs Insektenwachs <i>Cire d'insectes</i> <i>Insect Wax</i> <i>Cera d'insetti</i>	926—970	1,4340 (100°)	80,5—81,0	80—83	78—93 (63)
	Tuberkelbacillen- wachs ⁶ <i>Cire de bacille</i> <i>tuberculeux</i> <i>Wax from Tuber-</i> <i>culosis Bacilli</i> <i>Cera di bacillo</i> <i>tuberculosis</i>	—	—	unter 52	44—53,5	49,4—60,7

¹ F. Lucas: Apoth.-Ztg. 28, 570 (1913); C. 1913, II, 1163; André u. François: 9, 117 (1927). ² Anforderung des D.A.B. 6. ³ Über die Unterschiede zwischen Berlin 1930; Holde u. Bleyberg: Ztschr. angew. Chem. 43, 897 (1930). 480 (1931). ⁴ De Schweinitz u. Dorset: Zentrbl. Bakter., Parasitenk. 19, 707 Berl. klin. Wchschr. 36, 484 (1899); 47, Nr. 35, 13 (1910). ⁵ R. J. Anderson u. 157 (1930); E. Chargaff: Naturwiss. 19, 202 (1931); Ber. 65, 745 (1932).

belle 201 von S. 950.

Jodzahl	Bestandteile	Sonstiges
10—19 (roh) 9—12 (raff.)	Näheres s. S. 969.	Säurezahl 20—40, auch höher, bei rohem, bis 100 (123) bei raffiniertem und destilliertem Wachs s. S. 971.
3—8	Hauptsächlich Palmitinsäure-Cetylester, außerdem geringere Mengen von Estern anderer gesättigter Fettsäuren (Laurinsäure, Myristinsäure, Stearinsäure) und Alkohole (Tetradecyl-, Octadecylalkohol), bis 7% Glyceride. 49—53,5% Fettsäuren, 47—54,3% Alkohole.	Säurezahl bis 6, bei reinen Proben nicht über 0,5 (nicht über 2,3 ²). In kaltem Alkohol schwer, in heißem leicht löslich. Läßt sich mit alkoholischem Kali leicht verseifen. Blättrig-krySTALLINISCHE Struktur; weiß. Bei 0° aus Walratöl abgeschieden und abgepreßt.
15—29 [Fettsäuren 10 (17)]	Näheres s. S. 961. Charakteristischer Bestandteil für analytischen Nachweis Lanocerin-säure.	$[\alpha]_D^{35} = +6,7^0$; weiteres s. S. 962 f.
5,8—15 meist nur 10	Bestandteile: etwa 14—15% freie Säuren (n-Tetrakosansäure und höhere Homologe) Melissylpalmitat und feste Kohlenwasserstoffe.	SZ. 17—24 [16,8—22,1 ²]; EZ. 71 bis 87 [65,9—82,1 ²]; Verhältniszahl von Hübl 2,8—4,4 [3,0—4,3 ²], in Deutschland meist 3,6—3,8; Acetylzahl 15; Buchnerzahl 1,2—6,2. Näheres s. S. 948 f.
1,4—2,5	Ester gesättigter Säuren und Alkohole mit 22—30 C-Atomen, Säuren vorwiegend n-Hexakosansäure ⁴ , ferner n-Octakosansäure ⁵ .	In Alkohol, Äther, Petroläther, Tetra, Chloroform wenig löslich, in heißem Chloroform leichter löslich; weiß bis gelblich. KrySTALLINISCHE Struktur; spröde.
9,4—9,9	Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Arachinsäure, Ölsäure; Alkohole C ₁₅ , C ₁₉ , C ₂₉ (?). Etwas Phosphatid. Nach neueren Untersuchungen ⁷ enthält das Wachs auch Ester von Säuren mit verzweigten Ketten, z. B. Tuberkulostearinsäure C ₁₈ H ₃₆ O ₂ und Phthionsäure C ₂₆ H ₅₂ O ₂ . Die Säuren sind zum Teil an Kohlenhydrate gebunden.	Reichert-Meißl-Zahl 2,0; Säurezahl 23. Löslich in Chloroform.

Compt. rend. Acad. Sciences **182**, 497 (1926); **183**, 663 (1926); Bull. Soc. chim. biol. europäischem und indischem Bienenwachs s. S. 955. ⁴ L. Grubits: Diss. Univ. E. Schimmerling: Diss. Univ. Wien 1931; Holde: Ztschr. angew. Chem. **44**, (1896); Kresling: Arch. Sciences biol. Petersburg (russ.) **9**, 359 (1903); Aronson: E. Chargaff: Journ. biol. Chemistry **85**, 77 (1929); Ztschr. physiol. Chem. **191**,

vielen ausländischen Wachsen muffig (Sackgeruch), bei Extraktionswachsen sowie bei Carnaubawachs eigentümlich. Honigaroma kann auch durch künstliche Zusätze hervorgerufen sein.

γ) Geschmacksprüfung und Kauprobe (letztere in der Technik als grobe Konsistenzprüfung üblich) sind nach den Wizöff-Vorschriften zur Reinheitsprüfung nicht brauchbar.

δ) Knetprobe (als Vorprobe oft wertvoll). Sie ist keinesfalls unmittelbar nach dem Umschmelzen und Erstarren des Wachses, sondern mindestens 2 h, besser 24 h danach auszuführen. Man knetet etwa 0,5 g Wachs zwischen Daumen und Zeigefinger. Reines Bienenwachs ist lange in der warmen Hand knetbar, ohne die Finger zu beschmutzen oder zu beschmieren; allenfalls wird es etwas klebrig. Das erhaltene Produkt ist völlig homogen, durchscheinend, aber nicht glänzend, und reißt beim Auseinanderziehen kurz ab. Paraffinhaltige Proben werden auffallend glänzend, durchsichtig, schlüpfrig und langzügig; sie zeigen dabei oft Petroleumgeruch (vgl. auch S. 475). Ceresin- oder stearinhaltige Proben werden weißlich, inhomogen und bröcklig, erst bei längerem Kneten homogen und plastisch. Harzhaltige Proben kleben und riechen nach Harz, talghaltige schmieren und riechen talgig oder ranzig. Ein bei der Knetprobe bemerkbarer charakteristischer schwach aromatischer oder eigentümlich ranziger Geruch deutet auf Anwesenheit von Carnaubawachs und Japanwachs.

ε) Erhitzungsprobe. Neben der Verstärkung des Eigengeruchs tritt bei stärkerem Erhitzen von reinem Bienenwachs ein charakteristischer scharfer, aber von Acrolein deutlich verschiedener Geruch auf, während fett- oder paraffinhaltiges Wachs Acrolein bzw. acroleinähnlich riechende Dämpfe entwickelt.

c) Hüblsche Kennzahlen.

Die Hüblsche Methode¹ der Reinheitsprüfung von Bienenwachs gründet sich darauf, daß bei Bienenwachs — im Gegensatz zu den Fetten — der Gehalt an freier Säure keine zufällige, von spontaner Zersetzung herrührende Größe darstellt, sondern in engen Grenzen konstant ist. Ebenso steht die Esterzahl zur Säurezahl in einem ziemlich konstanten Verhältnis (Hüblsche Verhältniszahl EZ./SZ., s. Tabelle 202).

Tabelle 202. Hüblsche Kennzahlen von Bienenwachs und Ersatzstoffen.

Material	Säurezahl	Esterzahl	Verhältniszahl
Bienenwachs, gelb (deutsch) .	19—21	72—77 (Mittel)	3,6—3,8
„ weiß	17—24	71—77*	3—4
Carnaubawachs	(2) 4—8 (10)	(71) 74—84	9,5—15,5 (39)
Chinesisches (Insekten-) Wachs	0	80—81	—
Walrat	0	118—135	—
Paraffin, Ceresin	0	0	—
Japanwachs	8—30	195—207	> 6
Talg	je nach Qualität von unter 1 bis 50	(150) 190—200	stark wechselnd
Stearinsäure	etwa 200	0	0
Harz	(110) 140—185	(1,5) 8—35	0,13—0,26

Bestimmung der Hüblschen Kennzahlen.

Säurezahl (Wizöff). 3—4 g Wachs werden in 20—30 ccm reinem frisch destilliertem Xylol und 50—60 ccm Alkohol heiß gelöst, mit etwa 0,5 ccm Phenol-

¹ v. Hübl: Ztschr. öffentl. Chem. 11, 302 (1905).

* Bei Bleichung durch starke Oxydation auch höhere Esterzahl; z. B. mit 5% Terpentinsöl gebleicht: EZ. 80,2; mit KMnO_4 : EZ. 80,7; mit $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: EZ. 84,3. Unter Zusatz von 3—5% Talg an der Luft gebleichte Wachse zeigten sogar EZ. 84 bis 92 (vorher 72—74).

phthaleinlösung versetzt und mit alkoholischer 0,1-n oder 0,5-n KOH in der Hitze titriert. Bei kurzem Wiedererwärmen muß die Rotfärbung der titrierten Flüssigkeit bestehen bleiben.

Die Verseifungszahl (Wizöff) wird gewöhnlich in einem Untersuchungsgang mit der Säurezahl bestimmt. Auf 4 g Einwaage werden insgesamt etwa 30 ccm 0,5-n alkoholischer KOH zugegeben. Die Probe wird 1 h auf dem Drahtnetz unter Rückflußkühlung bei etwa 80 mm Flammenhöhe gekocht; dann wird der Laugenüberschuß wie üblich in der Hitze mit 0,5-n HCl zurücktitriert.

Auswertung der Hüblschen Kennzahlen.

Liegt die Verseifungszahl eines Waxes unterhalb 92, die Säurezahl unter 17 und die Verhältniszahl zwischen 3,6 und 3,8, so ist wahrscheinlich Paraffin oder Ceresin zugegen. Ist die Verhältniszahl größer als 3,8, so liegt Verdacht auf Japanwachs, Carnaubawachs oder Talg vor. Bei hoher Säurezahl und einer Verhältniszahl unter 3,8 ist Gegenwart von Stearinsäure oder Kolophonium wahrscheinlich.

Die Auswertung der festgestellten Kennzahlen bedarf jedoch großer Vorsicht, da komplizierte Fälschungen (sog. Kompositionswachse¹) gerade die normalen Kennzahlen des Bienenwachses aufweisen können (z. B. eine Mischung aus 37,5% Japanwachs, 6,5% Stearinsäure, 56% Ceresin) und künstlich gebleichte, ferner gewisse exotische Bienenwachse (z. B. tunesische und indische) trotz ihrer Reinheit anomale Werte geben.

Tunesische Wachse zeigen meist Verhältniszahlen 3,9—4,5². Ein afrikanisches (Mogador-) Bienenwachs hatte Säurezahl 19,9, Esterzahl 79,4, Verseifungszahl 99,3, Verhältniszahl 3,99³.

Auch mit Benzin erhaltene Extraktionswachse lieferten abweichende Werte: Säurezahl 21,2, Verseifungszahl 81, Esterzahl 59,8, Verhältniszahl 2,8, dagegen mit Chloroform extrahierte die normalen Zahlen Säurezahl 23,6, Verseifungszahl 94,6, Esterzahl 71 und Verhältniszahl 3⁴.

Besonders anomal verhält sich indisches Bienenwachs⁵ (Gheddawachs) von der Bergbiene *Apis dorsata*, der Baumbiene *Apis indica* und der Blumenbiene *Apis florea*. Es hat bei ungefähr gleicher Verseifungszahl weniger freie Säure und größere Mengen von Estern, daher erheblich höhere Verhältniszahl als gewöhnliches Bienenwachs. Die festgestellten Werte⁶ sind: Säurezahl 5,3—12,2, Verseifungszahl 81,8—110,4, Esterzahl 75,2—103,1, Verhältniszahl 7,4—18,8. Ähnliche Zahlen zeigen ostasiatische Wachse⁷. Die Kennzahlen⁸ für das Wachs der genannten Bienenarten sowie das der Trigonon (Meliponen) sind in folgender Tabelle 203 angegeben. Das Wachs der Trigonon, ein schusterpechähnliches,

Tabelle 203. Kennzahlen indischer Wachse.

Wachs von	Schmelzpunkt °	Säurezahl	Verseifungszahl	Esterzahl	Jodzahl (nach Hübl)
<i>Apis dorsata</i>	60—67	4,4—10,2	75,6—105,0	69,5—97,8	4,8—9,9
„ <i>florea</i>	63—68	6,1—8,9	88,5—130,5	80,8—123,8	6,6—11,4
„ <i>indica</i>	62—64	5,0—8,8	90,0—102,5	84,0—95,9	5,3—9,2
<i>Trigona</i> (Melipona) .	66—76	16,1—22,9	73,7—150,0	55,2—128,3	30,2—49,6

¹ Vgl. Ryan: Proceed. Roy. Soc. London **12**, 210 (1909).

² Bertainchand u. Marcille: Chem.-Ztg. **22**, Rep. 235 (1898).

³ G. Buchner: ebenda **42**, 373 (1918).

⁴ G. Buchner: ebenda.

⁵ Von G. Buchner: Ztschr. öffentl. Chem. **3**, 570 (1897), zuerst als echtes und von dem Wachs der Hausbiene *Apis mellifica* verschiedenes Wachs erkannt.

⁶ G. Buchner: Chem.-Ztg. **29**, 297 (1905); **30**, 30, 43 (1906); Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. **19**, 81 (1912); G. Buchner u. H. Fischer: Ztschr. öffentl. Chem. **19**, 147, 170, 188, 354 (1913).

⁷ R. Berg: Chem.-Ztg. **31**, 537 (1907).

⁸ Analysenwerte indischer Chemiker, nach H. Fischer: Ztschr. öffentl. Chem. **20**, 315 (1914).

manchmal dem Gheddawachs zugesetztes Wachs, wird häufig als Hummelwachs bezeichnet; es hat zwar äußerlich (braun bis schwarz gefärbt, harzartig, fadenziehend bei geringer Erwärmung) große Ähnlichkeit mit diesem, ist aber in den Kennzahlen durchaus davon verschieden (die v. Hübischen Zahlen des Hummelwachses stimmen mit denen des normalen Bienenwachses völlig überein).

Das dem indischen Wachs sehr ähnliche Chinabienenwachs (nicht zu verwechseln mit dem chinesischen Insektenwachs, s. S. 952) hat Säurezahl 5,3—9,7, Verseifungszahl 82,1—120,2, Esterzahl 76,1—111,5, Verhältniszahl 11,0—17,9.

Entgegen der früheren Annahme, daß die vom normalen Bienenwachs abweichenden Zahlen des indischen Wachses lediglich auf eine Verschiebung zwischen der Menge der freien und veresterten Säuren zurückzuführen seien, wurde diese Erscheinung von anderer Seite auf größere Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zurückgeführt¹. Gewöhnliches Bienenwachs enthält als Alkohole hauptsächlich Melissylalkohol und wenig Cerylalkohol, ostindisches Wachs dagegen nur Cerylalkohol; auch in den als Ester vorkommenden Säuren sollen Unterschiede bestehen. Die in beiden Wachsarten vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind die gleichen, das Verhältnis der Mengen Kohlenwasserstoffe und Alkohole ist aber im indischen Wachs ein anderes als im normalen Bienenwachs, jedoch ist die Summe beider Bestandteile in beiden Fällen gleich.

G. Buchner² tritt für Toleranz bei Auswertung der Hübischen Zahlen ein. Im Gegensatz dazu sind nach H. Fischer³ außer beim ostindischen Wachs anomale Zahlen auf absichtliche oder unabsichtliche Verfälschung des Wachses zurückzuführen. Letztere kann z. B. durch den Gebrauch der künstlichen ceresinhaltigen Wabenmittelwände erfolgen.

In Zweifelsfällen ist die Feststellung der Hübischen Kennzahlen noch durch die nachstehenden Prüfungen zu ergänzen.

d) Nachweis von Glyceriden.

Glyceride, wie z. B. Talg, Japanwachs, Palmfett, werden durch Glycerinbestimmung nach S. 839 f. ermittelt. Zur qualitativen Prüfung auf Glycerin (Wizöff) verseift man die Probe in rein alkoholischer Lösung, verjagt den Alkohol vollständig, scheidet die Fettsäuren mit verdünnter H_2SO_4 ab, filtriert sie ab, macht das Filtrat mit K_2CO_3 ganz schwach alkalisch und dunstet es bei 70—80° ein. Der Rückstand wird mit 20 g Na_2SO_4 versetzt, die getrocknete Masse mit Aceton extrahiert und der Extrakt bei 75° getrocknet. In diesem Rückstand wird gemäß S. 839 auf Bildung von Acrolein geprüft.

e) Nachweis von Stearinsäure und Harz.

Der Nachweis dieser Säuren beruht auf ihrer Löslichkeit in kaltem 80%-igem Alkohol, in dem sowohl die neutralen wie auch die sauren Anteile des reinen Bienenwachses nahezu unlöslich sind.

¹ A. Lipp u. E. Kuhn: Journ. prakt. Chem. **86**, 184 (1912); Monatsh. Chem. **33**, 256 (1912); Lipp, Kuhn, Kovács u. Casimir: vgl. Journ. prakt. Chem. **99**, 243 (1919), geben für ostindisches Bienenwachs (Ghedda) folgende Zusammensetzung an: 48% Cerylalkohol, $C_{26}H_{54}O$ (Schmelzpunkt 76°), 24—25% Oxymargarinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$ (Schmelzpunkt 55—56°), 1—2% einer isomeren Oxymargarinsäure (Schmelzpunkt 71—72°), 9—10% Margarinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$ (Schmelzpunkt 60—61°), 8—9% Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$ (Schmelzpunkt 62—63°), frei 2% Gheddassäure, $C_{34}H_{68}O_2$ (Schmelzpunkt 94,5—95°), sowie 1% Cerotinsäure, $C_{26}H_{52}O_2$ (Schmelzpunkt 76—77°), Spuren Ameisensäure, Essig-, Buttersäure, Harzsubstanz, ferner etwa 7% Kohlenwasserstoffe [Heptakosan, $C_{27}H_{56}$ (Schmelzpunkt 59—59,5°), Hentriakontan, $C_{31}H_{64}$ (Schmelzpunkt 68—68,5° u. a.)]. Zur Frage der Einheitlichkeit der genannten Säuren vgl. S. 619 f.

² G. Buchner: Ztschr. öffentl. Chem. **20**, 435 (1914).

³ H. Fischer: ebenda **20**, 409 (1914); **21**, 53, 145 (1915).

(Wizöff.) Man erwärmt 1 g Wachs mit 10 cem 80 vol.-%igem Alkohol bis zum Schmelzen des Waxes, schüttelt die Mischung gut durch und läßt sie unter fortgesetztem Schütteln erkalten. Nach 2std., besser 6—12std. Stehen der noch wiederholt durchgeschüttelten Mischung filtriert man die alkoholische Lösung ab und verdünnt das Filtrat mit viel Wasser. Größere Mengen Stearinsäure fallen sofort flockig, Harz milchig trübe aus; bei sehr geringen Stearinsäuremengen tritt die Ausscheidung oft erst nach 6—12 h und nach häufigem Durchschütteln auf. Nachweisbarkheitsgrenze 0,5—1%, unter Umständen noch 0,2% Stearinsäure.

Der, wie beschrieben, gewonnene alkoholische Auszug wird mit alkoholischer KOH neutralisiert, dann mit Benzin aus 50%ig alkoholischer Lösung das Unverseifte ausgeschüttelt, aus der Seifenlösung die Fettsäure abgeschieden und durch Mol.-Gew. und Schmelzpunkt als Stearinsäure charakterisiert. Man beachte, daß es sich hierbei um Handelsstearinsäure vom Schmelzpunkt etwa 53 bis 57° und Mol.-Gew. etwa 276 handelt. Rohe Cerotinsäure hat Mol.-Gew. über 396. Schmelzpunkt 78—82°.

Schwache Stearinsäurereaktion deutet nicht unbedingt auf Verfälschung, da jedes Bienenwachs, besonders chemisch gebleichtes, neben großen Mengen gebundener Palmitinsäure, auch kleine Mengen freier Palmitinsäure enthält, welche bei vorstehender Probe natürlich wie Stearinsäure reagiert¹; die Säure muß deshalb abgeschieden und durch Schmelzpunkt identifiziert werden. Auch die im Wachs enthaltenen Spuren flüssiger ungesättigter Säuren können die Stearinsäurereaktion vortäuschen, und beim Bleichen des Waxes entstehen durch Verseifung der Ester ebenfalls freie Säuren.

Quantitativ werden die durch 80 vol.-%igen Alkohol aus Wachs extrahierbaren Säuren durch die Buchner-Zahl bestimmt (Wizöff):

5 g Wachs od. dgl. werden in einem Erlenmeyerkolben mit 100 cem 80%igem Alkohol versetzt und nach dem Wägen des Kolbens samt Inhalt 5 min zum schwachen Sieden erwärmt. Zum vollständigen Abkühlen wird der Kolben in kaltes Wasser gestellt und mindestens 2 h lang unter häufigem Umschütteln darin stehen gelassen. Dann ist praktisch alle Cerotinsäure ausgefallen. Für genauere Bestimmungen soll der Kolben 24 h stehen gelassen werden. Der noch einmal gewogene Kolben wird mit 80%igem Alkohol auf das ursprüngliche Gewicht gebracht und die Kolbenfüllung durch ein trockenes Fäulnisfilter filtriert. 50 cem Filtrat (entsprechend 2,5 g Wachs) werden mit alkoholischer 0,1-n KOH titriert. Der KOH-Verbrauch in mg, auf 1 g Wachs berechnet, wird als Buchner-Zahl bezeichnet. Die Buchner-Zahl des reinen Bienenwachses (s. Tabelle 201) wird durch Zusätze von Stearin, Harz od. dgl. erhöht.

Durch gravimetrische Bestimmung der Gesamtmenge der freien Säuren und ihres mittleren Mol.-Gew. will P. Levy² Verfälschungen des Bienenwachses mit Stearinsäure od. dgl. nachweisen.

Kolophonium wird qualitativ nach S. 330 identifiziert, quantitativ nach S. 874 bestimmt. Bei woffetthaltigem Material ist es wichtig, die Harzreaktionen erst nach der Abtrennung des Unverseifbaren (Cholesterinester) anzustellen.

f) Nachweis anderer Wachse.

Carnaubawachs erhöht spez. Gew. und Schmelzpunkt des Waxes, Insektenwachs nur letzteren (vgl. Tabelle 201). Größere Mengen beider Wachse geben sich auch bei der Weinwurmschen Probe (s. u.) zu erkennen. Außerdem ist Carnaubawachs im Gegensatz zu reinem Bienenwachs in Chloroform nicht völlig löslich.

g) Nachweis von Paraffin- und Ceresinzusätzen.

α) Qualitative Weinwurmsche Probe³, auf der Löslichkeit des Unverseifbaren reiner Bienenwachse in Glycerin beruhend:

Man verseift 5 g Wachs mit 25 cem alkoholischer 0,5-n KOH durch 1 std. Kochen auf dem Drahtnetz, verdampft den Alkohol, erwärmt den Rückstand auf

¹ R. Berg: Ztschr. öffentl. Chem. 22, 100 (1916).

² P. Levy: Chem.-Ztg. 52, 787 (1928).

³ S. Weinwurm: ebenda 21, 519 (1897).

dem Wasserbade mit 20 ccm reinem Glycerin bis zur Lösung und setzt 100 ccm siedendes Wasser hinzu. Reines Bienenwachs gibt eine mehr oder weniger klar durchsichtige oder durchscheinende Masse, durch die man im 15 mm weiten Reagensglas gewöhnliche Druckschrift leicht lesen kann. Bei Gegenwart von 5% Paraffin oder Ceresin ist die Lösung trübe und der Druck nicht mehr lesbar. Schon bei 8% erhält man einen Niederschlag. Bei Gegenwart größerer Mengen Carnauba- und Insektenwachs entstehen auch bei Abwesenheit von Paraffin und Ceresin Trübungen; ihr Nachweis kann nach f) erbracht werden.

Zur näheren Identifizierung¹ werden die schwammigen Ausscheidungen nochmals mit Wasser umgeschmolzen, getrocknet, 2 h mit Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler gekocht und abgekühlt. Befindet sich auf der klaren Flüssigkeit eine feste, wachsartige Scheibe, so ist nur Paraffin zugegen; ist das Ganze ohne sichtbare Scheibe auf der Oberfläche zu einem Krystallbrei erstarrt, so sind nur Wachsalkohole vorhanden. Eine feste Scheibe auf der Oberfläche der breiartig erstarrten Flüssigkeit deutet auf gleichzeitige Anwesenheit beider Stoffe.

β) Die quantitative Bestimmung bzw. Trennung der Kohlenwasserstoffe (Paraffin, Ceresin) und Wachsalkohole im Wachs gelingt nach folgenden Verfahren, von denen das letzte umständlich und wenig gebräuchlich ist, nur annähernd.

1. Trennung der Kohlenwasserstoffe von den Wachsalkoholen nach Leys²: Kohlenwasserstoffe sind in einem Gemisch von rauchender Salzsäure und Amylalkohol unlöslich, Melissylalkohol u. dgl. dagegen löslich.

(Wizöff.) Man erhitzt 10 g Wachs mit 25 ccm alkoholischer 1,0-n KOH und 50 ccm Benzol 20 min lang am Rückflußkühler, kocht noch 10 min mit 50 ccm Wasser und hebt die untere Schicht ab. Die Benzollösung kocht man noch 10 min mit Wasser aus und vereinigt die untere Schicht mit der Hauptseifenlösung. Die Benzollösung wird nach Ausspülen des Scheidetrichters mit heißem Benzol eingedampft, der Rückstand gewogen und auf Schmelzpunkt geprüft; das erhaltene Unverseifbare (Alkohole + Kohlenwasserstoffe) beträgt bei reinem Bienenwachs 48,5—53%. (Schmelzpunkt des Gesamtunverseifbaren 72—78°, nach dem Acetylieren 52—64°. In Acetanhydrid heiß völlig löslich, kalt fast ganz unlöslich. Paraffin und Ceresin verändern im Gegensatz zu solchen Gemischen mit höheren Alkoholen nach dem Acetylieren ihren Schmelzpunkt nicht!)

Das gesamte Unverseifbare löst man portionsweise in einem hohen Becherglas in einem Gemisch von je 50 ccm Amylalkohol und rauchender Salzsäure (1,19), erhitzt unter Umrühren zum Sieden und läßt nach einigen Minuten langsam erkalten; die Wachsalkohole scheiden sich in fein krystallinischer Form ab, während die Kohlenwasserstoffe auch in der Hitze sich an der Oberfläche als leicht abzuhebender Kuchen ansammeln. Dieser ist bei reinem Bienenwachs sehr dünn; er wird von den letzten Resten Melissylalkohol in einem kleinen Becherglas nochmals durch gleiche Behandlung mit je 25 ccm Amylalkohol und Salzsäure befreit. Die Kohlenwasserstoffe werden dann nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 100° gewogen.

Die Kohlenwasserstoffe, bei reinem Bienenwachs höchstens 14,5%, müssen bei genügender Abtrennung der Alkohole eine Acetylzahl von fast 0 zeigen. Mehr als 14,5% Kohlenwasserstoffe, namentlich bei gleichzeitigem Jodzahlwert < 20, deuten auf Paraffin- (Ceresin-) Zusatz.

Zur Gewinnung der Alkohole wird der Krystallbrei unter Nachspülen mit heißem Wasser und etwas Benzol in eine größere Porzellanschale gebracht; man erwärmt bis zum Durchscheinendwerden der Masse, läßt erkalten und gießt die verdünnte Salzsäure von der erstarrten Lösung der Wachsalkohole in Amylalkohol

¹ Buchner: Ztschr. öffentl. Chem. 17, 225 (1911); Buchner u. Deckert: ebenda 19, 447 (1913).

² Leys: Journ. Pharmac. Chim. [7] 5, 577 (1912); C. 1912, II, 456. Zur Ausführung der Versuche beschreibt Leys einen besonderen Glaskolben mit tangential eingesetztem Hals und seitlichem Abflußhahn. Vgl. auch Buchner und Deckert: l. c.; diese Autoren haben die Methode als sehr brauchbar befunden.

ab. Nach Verjagen des letzteren spült man die Wachsalkohole mit Benzol in eine gewogene Schale und trocknet nach Verdampfen des Lösungsmittels bei 100° bis zur Gewichtskonstanz.

2. Die konstante Acetylzahl der Bienenwachsalkohole (122) kann zur quantitativen Ermittlung von Paraffinzusätzen dienen¹:

Das nach 1. hergestellte Gemisch von Alkoholen und Kohlenwasserstoffen wird nicht mit Amylalkohol-Salzsäure getrennt, sondern mit heißem Benzol in ein 100-cem-Kölbchen gespült und nach Zusatz von 10 cem Essigsäure-anhydrid 3 h am Rückflußkühler erhitzt. Der Kolbeninhalt wird noch heiß in ein Porzellanschälchen gebracht, mit heißem Benzol wenig nachgespült und durch Erhitzen auf dem Wasserbade von überschüssigem Essigsäure-anhydrid befreit. Danach wird mit heißem Benzol wieder in ein Kölbchen übergespült und hier, ganz wie bei Bienenwachs angegeben, verseift. Aus der erhaltenen Acetylzahl a läßt sich unter Zugrundelegen von 122 für Bienenwachsalkohole der Gehalt des Gemisches an letzteren berechnen²: $x : a = 100 : 122$.

Buchner erhielt bei normalen Bienenwachsen 38,0 und 39,8% Alkohole, 11,7 und 11,9% Kohlenwasserstoffe; bei zwei ostindischen Bienenwachsen betrug die entsprechenden Zahlen 45,9 und 47,6% bzw. 5,0 und 3,0%, so daß die Summe also auch in den beiden letzten Fällen innerhalb der oben angegebenen Grenzwerte für reine Wachse fällt.

3. Der Gehalt an Kohlenwasserstoffen allein kann durch Überführung der Wachs- (Fett-) Alkohole in Fettsäuren beim Erhitzen mit Kalikalk ermittelt werden, wobei die Kohlenwasserstoffe nicht angegriffen werden und durch Extraktion der Seifen abgeschieden werden können³.

1 g Wachs wird in einem zylindrischen, am Boden halbkugeligen Hartglasrohr von 20 × 2 cm geschmolzen und langsam unter Drehen des Rohres mit 3,5—4 g gekörntem, vorher in einer Silberschale entwässertem Ätzkali versetzt (Abb. 209). Das flüssige Wachs wird von dem Ätzkali augenblicklich aufgesaugt. Man streut noch 2 g körnigen Kalikalk darauf, verschließt das Rohr durch einen mit Gasableitungsrohr versehenen Gummistopfen und erhitzt in einem doppelwandigen Kupferblechhofen so lange auf 260°, bis aus dem in Wasser eintauchenden Gasableitungsrohr keine Blasen mehr austreten (etwa 3—4 h). Nach Erkalten des Rohres setzt man zu der porösen Schmelze 3 cem Wasser und erwärmt nach Aufsetzen eines Stopfens noch 2 h auf 100°. Die Masse bringt man unter Nachreiben der Röhre mit etwas gebranntem Gips in eine Porzellanschale, pulvert, trocknet 1—2 h, verreibt von neuem und extrahiert dann erschöpfend mit Äthyläther. Nach Filtrieren der Ätherlösung destilliert man den Äther ab, trocknet kurz bei 100° und wägt den Rückstand.

In normalem Bienenwachs findet man nach dieser Methode 12,7—17,5% Kohlenwasserstoffe (Schmelzpunkt 49,5—55,2°, Jodzahl 20,1—22,5), d. h. bis zu 3% mehr als nach Leys (S. 958). Unter der Annahme eines mittleren Kohlenwasserstoffgehaltes 15,1% errechnet sich aus dem gefundenen ($P\%$) die Prozentmenge Paraffinzusatz⁴: $(P - 15,1) \cdot 100/86,5$. Ein Zusatz bis herab zu 5% Paraffin oder Ceresin wird meistens noch zu erfassen sein.

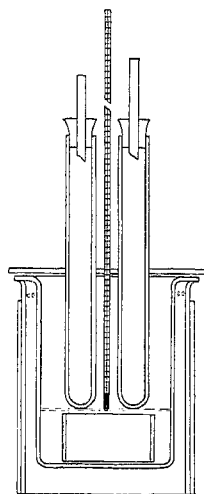


Abb. 209. Apparat zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in Bienenwachs.

¹ Buchner u. Deckert: l. c.

² Die von Lewkowitsch angegebene und von Ubbelohde sowie Grün (Analyse, Bd. 1, S. 271) übernommene Acetylzahl 99—103 der Wachsalkohole muß auf einem Irrtum beruhen, da die theoretische Acetylzahl des Melissylalkohols ($C_{30}H_{62}O$) 116,7, die des Cerylalkohols ($C_{26}H_{54}O$) 132,2 beträgt. Vielleicht sollen die Zahlen für die gemischten unverseifbaren Stoffe des Bienenwachses (Alkohole + Kohlenwasserstoffe) gelten.

³ C. Hell: Liebig's Ann. 223, 269 (1884); A. u. P. Buisine: Moniteur scient. [4] 4, 1134 (1890); Ahrens u. Hett: Ztschr. öffentl. Chem. 5, 91 (1899).

⁴ Mangold: Chem.-Ztg. 15, 797 (1891).

Nach Ryan und Dillon¹ soll die Methode jedoch ungenau sein, da ein Teil der Alkohole unverändert bleibt und sich beim Ausziehen mit Petroläther den Kohlenwasserstoffen beimischt. So wird z. B. Melissylalkohol beim Erhitzen mit Kalikalk auf 250° nur zu 95,9% zersetzt.

Auf eine in mancher Hinsicht interessante vergleichende Untersuchung des Waxes der Florabüste, Berlin (Kaiser Friedrich-Museum), die von Bode Lionardo da Vinci zugeschrieben, aber von dem Bildhauer Martin Schauß als ein nachgearbeiteter Guß des im 19. Jahrhundert lebenden englischen Bildhauers Lucas angesprochen wurde, kann hier nur kurz hingewiesen werden. Näheres nebst zugehöriger Literatur s. 6. Aufl. dieses Buches, S. 797 f.

II. Wollfett und Wollfettprodukte.

(Unter Mitwirkung von I. Lifschütz-Hamburg.)

1. Technologisches.

Das im Rohzustand hell- bis dunkelbraune, klar schmelzende, bockartig riechende, zähe Wollfett gewinnt man aus der rohen Schafwolle entweder durch Extraktion mit flüchtigen Lösungsmitteln (Benzin, Benzol, CS₂, Trichloräthylen²) oder, da die Lösungsmittel die Faser angreifen bzw. zu weit entfetten, meistens durch Ausziehen mit Seifenlösungen, verdünnter Natrium- oder Ammoniumcarbonatlösung und nachfolgendes Ansäuern mit Schwefelsäure.

Das erstgenannte Verfahren wurde durch Anwendung indifferenten Gase beim Extrahieren und Abtreiben des Lösungsmittels verbessert. Die beim Waschen mit Seifenlösungen usw. erhaltenen Wollwaschwässer enthalten 1,5–2% Fettschlamm (emulgiert). Dieser wird in zementierten, miteinander in Verbindung stehenden Gruben mit H₂SO₄ niedergeschlagen. Nach dem Absetzen wird das saure Wasser behufs Ausnützung der Säure in die nächste Grube geleitet, um neues, seifenhaltiges Waschwasser zu zersetzen. Der Schlamm wird in Tüchern in Heißpressen ausgepreßt und als rohes Wollfett in den Handel gebracht. Die Preßlinge werden häufig zur Herstellung von Leuchtgas verwendet, besonders in Wollwäschereien, die von Gasanstalten zu weit entfernt sind.

Das durch Entfernung der freien Säuren und der Seifen des rohen Fettes nach verschiedenen, z. T. patentierten Verfahren gereinigte Wollfett, auch Lanolin, Adeps lanae oder Alapurin genannt, ist hellgelb, durchscheinend, salbenartig, jedoch zähe, klebrig, nur wenig fettig und nicht geruchfrei; es nimmt nach Braun und Liebreich³ unter Bildung haltbarer Emulsionen (Lanolin) über 300% Wasser auf, und zwar um so weniger, je heller es ist, da die Substanzen, welche diese Eigenschaft hervorrufen, stark gefärbt zu sein pflegen⁴.

¹ Ryan u. Dillon: Journ. chem. Soc. London **110**, I, 706 (1916); Ztschr. angew. Chem. **30**, 181 (1917).

² Netzsches Verfahren. Seifenfabrikant **39**, 477 (1919); Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **26**, 165 (1919).

³ Otto Braun: D.R.P. 22516 (1882); Otto Braun und Oskar Liebreich: Amer. P. 271192 (1883). Weiteres über die Geschichte des schon Dioscorides bekannten, von ihm Oesipus genannten Wollfetts s. Holde, 6. Aufl., S. 752/53.

⁴ Besonders Kohlenbleichmittel halten den größten Teil der wasserbindenden Anteile zurück.

Nach Lifschütz¹ bedingen nicht die Ester des Wollfettes, sondern die freien Cholesterinalkohole, insbesondere eine in bestimmter Weise aus dem Weichfett des Wollfettes abgeschiedene, Oxycholesterin und Metacholesterin enthaltende Alkoholgruppe „Ifc“, welche durch eine Eisessig-Schwefelsäurereaktion ausgezeichnet ist, die Hydrophilie des Wollfettes (s. u.). Diese Alkohole, zu 5% dem Vaseline (Unguentum paraffini) einverleibt, geben nach Lifschütz die bekannte indifferente Salbenbasis Eucerinum anhydricum, welche, mit der gleichen Menge Wasser verrieben, das sog. Eucerin ergibt. Diese von P. G. Unna in die Dermatologie eingeführte Kühlsalbe hat vor dem Lanolin den Vorzug unbegrenzter Beständigkeit, leichter Gleitfähigkeit und Geruchlosigkeit. Die zu kosmetischen Zwecken viel benutzte Niveacreme der Firma P. Beiersdorf & Co., Hamburg, ist ein parfümiertes Eucerin, dem ein höherer Wassergehalt zur Erzielung eines angenehmeren Kühleffekts inkorporiert ist.

2. Zusammensetzung.

Wollfett ist ein kompliziertes Gemenge von Estern höherer Alkohole und freien wasserunlöslichen höheren Alkoholen und demnach kein eigentliches Fett, sondern eine Wachsart. Die Zusammensetzung der Fettsäuren ist umstritten.

G. de Sanctis² fand hauptsächlich Palmitin- und Cerotinsäure neben wenig Öl- und Stearinsäure, sowie flüchtigen Säuren. Drummond und Baker³ geben als Hauptbestandteile gleichfalls Cerotinsäure sowie Palmitin- und Stearinsäure an. Darmstaedter und Lifschütz⁴ bestreiten dagegen das Vorkommen größerer Mengen der letzteren Säuren, Lifschütz⁵ besonders auch dasjenige der Ölsäure in reinen Wollfetten, die von den zum Waschen der Wolle benutzten Seifen befreit sind, bzw. in direkt aus der rohen Wolle mit Benzin u. dgl. extrahierten Fett. Nach diesen Autoren enthält das Wollfett außer Myristinsäure $C_{14}H_{28}O_2$, Carnaubasäure $C_{24}H_{48}O_2$ und Cerotinsäure $C_{27}H_{54}O_2$ (? s. u.) als charakteristische Bestandteile die Oxy Säuren $C_{30}H_{60}O_4$ (Lanocerinsäure), Schmelzpunkt $104/105^\circ$ und $C_{36}H_{72}O_3$ (Lanopalmisäure), Schmelzpunkt $87/88^\circ$, sowie eine flüssige, aber nicht mit Ölsäure identische Fettsäure. Die Anwesenheit der Lanocerinsäure, die sehr leicht in ein inneres, noch saures Anhydrid $C_{30}H_{58}O_3$ vom Schmp. $102/104^\circ$ * oder ein neutrales Lacton vom Schmelzpunkt 86° übergeht, wurde zwar von Drummond und Baker bestritten; die Säure läßt sich aber nach der untenstehenden Vorschrift von Lifschütz leicht abcheiden. Die Konstitution der Lanocerinsäure und Lanopalmisäure ist noch nicht näher aufgeklärt⁶. Die Carnaubasäure und Cerotinsäure dürften nach den bei der „Cerotinsäure“ aus Bienenwachs, der Lignocerinsäure usw. gemachten Erfahrungen (vgl. S. 622) sicherlich als Gemische mehrerer homologer Säuren aufzufassen sein, wie auch schon aus den einander widersprechenden Angaben über die Formel der Wollfett-„Cerotinsäure“ — nach Darmstaedter und Lifschütz und nach Grassow $C_{27}H_{54}O_2$, nach Drummond und Baker $C_{26}H_{52}O_2$ — hervorgeht.

Der kristallinische Anteil der Alkohole (gegen 55%) besteht aus „Cerylalkohol“, viel „Carnaubylalkohol“⁷ und verschiedenen isomeren Cholesterinen, unter welchen das Metacholesterin den Träger der Hydrophilie des Wollfettes

¹ D.R.P. 167849 (1902); s. auch Unna: Über die Hydrophilie des Wollfettes und über Eucerin, eine nou aus dem Wollfett (d. h. mit Hilfe der Wollfett-Alkohole) hergestellte Salbengrundlage. Med. Klin. 1907, Nr. 42 u. 43.

² G. de Sanctis: Gazz. chim. Ital. 24, 14 (1894).

³ Drummond u. Baker: Journ. Soc. chem. Ind. 48, 232 (1931).

⁴ Darmstaedter u. Lifschütz: Ber. 29, 618, 1474, 2890 (1896). Lifschütz bestreitet auch heute noch ihr Vorkommen im Wollfett, da er trotz langjähriger Fähdung nach ihnen sie nie hat antreffen können (Privatmitt.).

⁵ Lifschütz: Ztschr. physiol. Chem. 56, 451 (1908); 110, 19 (1920).

* Grassow: Biochem. Ztschr. 148, 61 (1924).

⁶ Vgl. auch Nachtrag, S. 986.

⁷ Diese Alkohole dürften vermutlich ebensowenig Individuen darstellen wie die entsprechenden Säuren.

darstellt¹. Eigentliches Cholesterin ist nur in relativ kleinen Mengen im Wollfett enthalten, Isocholesterin dagegen zu 15–20%². Der etwa $\frac{1}{3}$ vom Unverseifbaren des Wollfettes betragende amorphe Anteil enthält Oxycholesterin und weitere Oxydate des Cholesterins und der Ölsäure von noch nicht aufgeklärter Struktur. Die gereinigten Wollfette enthalten 3–4% freier und 16–18% gebundener Cholesterinstoffe³. Ferner enthält das Gesamtunverseifbare $3\frac{1}{2}$ –4% Kohlenwasserstoffe, den Reaktionen nach vermutlich Cholesterylene⁴.

3. Untersuchung.

a) Nachweis von Wollfett in Gemischen mit Fetten u. dgl.

Zum Nachweis werden verschiedene Farbenreaktionen angegeben, die auf der Anwesenheit von Cholesterin, Isocholesterin oder Oxycholesterin beruhen. Da auch alle Fette kleine Mengen Cholesterin oder Phytosterin (welches analoge Farbenreaktionen wie Cholesterinstoffe gibt) enthalten, bildet ein schwach positiver Ausfall der betreffenden Reaktionen keinen sicheren Beweis für die Gegenwart von Wollfett. Auch die unter α beschriebene Isocholesterin-Reaktion ist nicht ganz eindeutig, da ein ebenso reagierendes Isophytosterin im Kaugummi aufgefunden wurde⁵; indessen dürfte dieser Körper bei Fettuntersuchungen kaum in Betracht kommen.

α) Das reine Isocholesterin gibt in Acetanhydridlösung mit konz. H_2SO_4 (Versuchsausführung wie unter β) nicht die Farben der Liebermannschen Cholestolreaktion β (rot-blau-grün), d. h. des reinen Cholesterins, sondern zunächst grünlich-gelbe, bald darauf intensiv blutrote Färbung mit starker grünelber Fluoreszenz und im Spektrum überwiegend ein dunkles Band im Grün nahe dem Gelb, sowie bei starker Verdünnung ein solches im Blau. Die Empfindlichkeit der Reaktion, namentlich dieses Bandes, beträgt 1 : 125000 und wird vom Cholesterin nicht beeinflusst⁶. Die Reaktion kann mit rohem Wollfett und dessen Gemischen ebenso zuverlässig ausgeführt werden wie mit reinem Isocholesterin; sie pflegt am sichersten nach 20–30 min einzutreten und hält dann viele Stunden an.

β) Liebermann-Burchardsche Cholestolreaktion auf Wollfett⁷. $\frac{1}{4}$ g Fett wird unter Zusatz von etwas Chloroform in 3 ccm Acetanhydrid gelöst, filtriert und das kalte Filtrat mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt. (Bei Gegenwart von Seife ist zur Zersetzung derselben etwas mehr H_2SO_4 zuzusetzen.) Die anfängliche Rosa- bis Braunfärbung geht schnell in Dunkelgrün über. Die Reaktion ist nicht mit derjenigen von Harz und Harzöl (S. 330 u. 338) zu verwechseln, bei welchen die Rotviolettffärbung durch Grün ziemlich rasch in ein unbestimmtes Braun übergeht, während die Cholestolreaktion viele Stunden lang echt grün bleibt⁸. Reines Cholesterin setzt mit Rot ein, geht rasch in Violett und dann bleibend in Grün über; dementsprechend wechseln auch die Absorptionsspektren.

γ) Hager-Salkowskische Reaktion⁹. $\frac{1}{4}$ g Wollfett in 10 ccm Chloroform gelöst, mit 10 ccm konz. Schwefelsäure geschüttelt, gibt blutrote, stark grün fluoreszierende, tagelang haltbare Färbung der Säure. Nach Jungkunz¹⁰ ist diese Reaktion jedoch weniger geeignet als die unter β und δ beschriebenen.

¹ Lifschütz: Ztschr. physiol. Chem. **114**, 108 (1921); bestätigt von R. de Fazi: Gazz. chim. Ital. **61**, 630 (1931).

² E. Schulze: Ber. **12**, 149 (1879).

³ Lifschütz: Biochem. Ztschr. **54**, 233 (1913).

⁴ Unveröffentlichte Untersuchungen aus dem Laboratorium der Firma Beiersdorf & Co., Hamburg, Privatmitt. von I. Lifschütz.

⁵ Lifschütz: Ztschr. physiol. Chem. **110**, 35 (1920).

⁶ Lifschütz: Ebenda.

⁷ C. Liebermann: Ber. **18**, 1804 (1885); Burchard: Diss. Rostock 1889.

⁸ Lifschütz: Biochem. Ztschr. l. c. Besonderes charakteristisch sind die Absorptionsspektren.

⁹ Salkowski: Ztschr. anal. Chem. **11**, 44 (1872); **26**, 568 (1887); Ztschr. physiol. Chem. **47**, 335 (1906).

¹⁰ R. Jungkunz: Seifensieder-Ztg. **57**, 105 (1930).

δ) Essigschwefelsäurereaktion auf Oxycholesterin nach Lifschütz. 1 g Wollfett wird in etwas Chloroform gelöst und mit 2–3 ccm Eisessig ausgekocht; das kalte, klare Filtrat, mit 8 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt, färbt sich ziemlich schnell gelblichrot, dann blaugrün und schließlich rein grün mit dem Endspektrum (dunkler Streifen) im Rot. Die Reaktion tritt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid im Eisessig sogar schon nach wenigen Sekunden ein, wobei die Lösung sofort echt grün wird. Cholesterine geben die Reaktion nicht.

ε) Der zuverlässigste Nachweis des Wollfettes, auch in Mischungen, die nur 5–10 % davon enthalten, besteht nach I. Lifschütz¹ in der Abscheidung der sehr schwer löslichen, erst bei 104/105° schmelzenden Lanocerinsäure, die bisher in keinem anderen Fett oder Wachs aufgefunden wurde. Bei den Salbenmischungen (Cremes u. dgl.) des Handels, die, abgesehen von Niveacereme, etwa 15–20 % Wollfett, in der Regel Wasser sowie Vaseline u. dgl. neben kleinen Mengen Schleimstoffen wie Tragant, Stärke, Gelatine usw. enthalten, verfährt man wie folgt:

Man entwässert etwa 20–30 g der Mischung und zieht den wasserfreien Rückstand mit möglichst wenig warmem Äther erschöpfend aus. Etwa vorhandenes Paraffin scheidet sich beim Erkalten der Ätherlösung größtenteils aus und wird abfiltriert. Der nach Abdstillieren des Äthers verbleibende Rückstand (Wollfett und etwa vorhandene andere Fette) wird zur Verseifung mit 50 ccm 0,5-n alkoholischer KOH und etwas Benzin 3 h am Rückflußkühler gekocht. Die Seifenlösung wird hierauf mit Wasser bis auf etwa 65 % Alkoholgehalt verdünnt und zur Entfernung der unverseifbaren Anteile (Wachsalkohole, Paraffinreste u. dgl.) noch lauwarm mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Nach der Trennung der Schichten enthält die braune Unterlage das lanocerinsäure Kali als weißes Pulver suspendiert, während etwa noch vorhandene Paraffine oberhalb der Trennungsfläche in der Ätherschicht als weiße Flocken schwimmen. Man zieht die Unterlage mit dem Pulver ab und schüttelt die Ätherschicht noch einmal mit etwa 60 %igem Alkohol durch, den man mit der Unterlage vereinigt. Das in dieser suspendierte lanocerinsäure Kalium wird nach dem Erkalten abfiltriert und mit 60 %igem Alkohol, darauf mit Äther neutral gewaschen. Das Salz enthält in der Regel noch etwa 10 % Kalisalze anderer schwerlöslicher Fettsäuren (nach Lifschütz hauptsächlich „carnaubasaures Kali“). Nach dem Verdunsten des Äthers wird das feuchte Filter nebst dem Salz mit kleinen Mengen alkoholhaltigen Wassers wiederholt aufgekocht und die seifenleimartig trübe Schlemmflüssigkeit nach dem Erkalten mit HCl angesäuert.

Die freien Säuren werden abfiltriert, auf Ton abgepreßt und im Exsiccator getrocknet. Die trockene Substanz wird dann nebst dem Filter mit wenig Benzol 2–3mal ausgekocht und die Lösung durch ein kleines Warmfilter filtriert. Nach dem Erkalten scheidet sich fast reine, bei etwa 102–104° schmelzende Lanocerinsäure aus, die nötigenfalls aus Benzol umkristallisiert werden kann.

b) Wassergehalt ist nach S. 117 zu ermitteln.

c) Säurezahl ist nach S. 110 mit etwa 3–5 g Fett zu bestimmen.

d) Verseifungszahl.

Nach Henriques und Lifschütz wird Wollfett schon in der Kälte, in Benzol-lösung mit alkoholischer 0,5-n KOH vermischt, total verseift. Die unter 3std. Kochen mit alkoholischer 0,5-n KOH bestimmte Verseifungszahl liegt gemäß Tabelle 201, S. 952 je nach dem Gehalt an freien Säuren, zwischen 82 und 130. Die Titration ist in heißer alkoholischer Lösung vorzunehmen, da sonst die schwer löslichen Kalisalze der hochmolekularen Säuren ausfallen und die Schärfe des Farbumschlages beeinträchtigen.

e) Jodzahl ist nach S. 770f. mit 0,5 g Substanz zu ermitteln.

f) Unverseifbare Stoffe.

¹ I. Lifschütz: Briefl. Mitt. vom 27. 11. 1931.

Diese sind wegen der Löslichkeit der Wollfett-Alkaliseifen in Benzin nicht nach S. 114*, sondern wie folgt zu ermitteln:

Man kocht 2 g Wollfett mit 25 ccm alkoholischer 0,5-n KOH auf dem Wasserbad 3 h, spült die Lösung mit Alkohol in eine Porzellanschale, neutralisiert sie mit Salzsäure (Phenolphthalein) und erhitzt sie nach dem Verjagen des Alkohols mit 50 ccm Wasser zum Sieden. Etwaige Trübung wird durch vorsichtigen Alkoholzusatz entfernt. Bei 70—75° wird dann die aus der Verseifungszahl zu berechnende Menge CaCl_2 (10% Überschuß) in 50° warmer Lösung in dünnem Strahl und unter lebhaftem Umrühren zu der Seifenlösung hinzugegeben. Man verdünnt mit der doppelten Menge Wasser, dem einige Kubikzentimeter alkoholischer Lauge zugesetzt sind, saugt die nach dem Erkalten ausfallenden Kalksalze ab und wäscht sie mit kaltem Alkohol (1:20), bis das Waschwasser mit AgNO_3 nur Opalisieren zeigt. Filter mit Inhalt wird im Vakuumexsiccator mindestens 48 h bis zur vollkommenen Entfernung des Wassers getrocknet, dann im Soxhlet mit wasser- und säurefreiem frisch destilliertem Aceton extrahiert. Der Extrakt wird 1 h bei 105° getrocknet und gewogen. Er muß neutral reagieren und aschefrei sein.

Für die gleichzeitige Bestimmung der Fettsäuren ist dieses Verfahren nach Lifschütz zu ungenau, da die erheblichen Waschwassermengen, zumal in Gegenwart von Alkohol, fast die gesamten Kalksalze der niederen Fettsäuren lösen und das Resultat um einige Prozente beeinflussen. Er bevorzugt daher folgende Arbeitsweise:

4 g Wollfett werden mit 50—60 ccm alkoholischer 0,5-n NaOH 3 h gekocht. Der Überschuß des Alkalis wird mit HCl neutralisiert und die Masse zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird dann für sich, oder besser mit etwa der 10fachen Menge wasserfreiem Na_2SO_4 homogen verrieben, im Soxhlet mit reinem (frisch über Na destilliertem) Äther extrahiert und der Extrakt mit 20%igem Alkohol gut ausgewaschen. Nach Abdampfen des Äthers erhält man das reine Unverseifbare, das getrocknet und gewogen wird.

α) Identifizierung der Wollfettalkohole:

Die in beschriebener Weise erhaltenen Stoffe sind als Alkohole zu kennzeichnen durch Löslichkeit im doppelten Volumen heißen Acetanhydrids (nach Erkalten Lösung zunächst klar, zeigt aber nach längerem Stehen krystallinische, nicht ölige Abscheidungen) und im doppelten Volumen ganz schwach erwärmten absoluten Alkohols, durch Jodzahl (etwa 30), Schmelzpunkt etwa 33° und Farbenreaktionen (α , α - δ), evtl. auch durch Bestimmung der Acetylzahl nach S. 782. Sehr charakteristisch für die Wollfettalkohole ist die sehr geringe Löslichkeit des Isocholesterins in Methylalkohol. Die geschmolzene Masse des Unverseifbaren wird nach Lifschütz mit Methylalkohol bei 60° einige Zeit digeriert, wobei alles in Lösung geht bis auf Isocholesterin, das als weißes Pulver zurückbleibt. Es kann dann in Äthylalkohol gelöst und mit dem gleichen Volumen Methylalkohol gefällt und auf diese Weise auch rein erhalten werden. Selbst sehr kleine Mengen Isocholesterin lassen sich dabei isolieren und leicht identifizieren.

β) Fremde unverseifbare Zusätze, wie Paraffin, Mineralöl, Harzöl, werden gleichzeitig mit den höheren Alkoholen in der eben beschriebenen Weise gewonnen und scheiden sich nach dem Kochen mit Essigsäure-anhydrid auf dem erkalteten Acetanhydrid ab. Quantitativ werden sie durch mehrfaches Auskochen mit Acetanhydrid und Wägen des Ungelösten nach völligem Auswaschen des Acetanhydrids bestimmt, freilich nicht ganz genau, da auch geringe Anteile des Mineralöls bzw. Paraffins oder Harzöls im Acetanhydrid gelöst bleiben (von Mineralöl z. B. bis 8%, von Hartparaffin fast nichts, von Weichparaffin geringe Mengen).

g) Fremde verseifbare Fette sind durch Glyceringehalt kenntlich, der nach S. 839f. zu ermitteln ist.

h) Fremde Fettsäuren lassen sich am sichersten — da sie stets Ölsäure enthalten — durch die Lifschützsche „Spektralreaktion auf Ölsäure“¹

* R. Jungkunz: Seifensieder-Ztg. 57, 32 (1930), empfiehlt statt dessen die Arbeitsweise nach Leys: Journ. Pharm. Chim. [7] 5, 577 (1912), welche der S. 114 beschriebenen ähnlich ist, nur daß statt Leichtbenzin thiophenfreies Benzol zum Ausschütteln benutzt wird (vgl. S. 958, β, 1).

¹ Lifschütz: Ztschr. physiol. Chem. 56, 446 (1908).

nachweisen. Danach werden etwa 0,2 g des Fettes in 4 ccm Eisessig gelöst, mit 1 Tropfen 10%iger Chromsäure-Eisessiglösung bis zur echt grünen Farbe gekocht, in die warme Lösung 15—20 Tropfen H_2SO_4 eingetragen und einmal auf 80° erhitzt. Die Lösung zeigt dann im Spektrum 1. ein breites Absorptionsband im Grün, dicht am Blau, 2. ein schmaleres und schwächeres Band in demselben Felde, näher dem Gelb und 3. einen noch schwächeren Streifen zwischen Orange und Gelb. 1 Teil Ölsäure läßt sich in 15000 Teilen Flüssigkeit noch mit Sicherheit erkennen. Wollfett und dessen Oleine geben diese Reaktion nicht.

i) Harz ist durch die Morawskische Reaktion nicht nachzuweisen, da Wollfett infolge des Cholesteringehaltes selbst mit Acetanhydrid und Schwefelsäure starke Farbenreaktion gibt.

Liegt infolge hohen Säuregehaltes und klebriger Beschaffenheit des mit 70%igem Alkohol hergestellten Extraktes Verdacht auf Harz vor, so extrahiert man eine Ätherlösung des Fettes mit 0,1-n Natronlauge, säuert den Auszug an und prüft die ausgeschiedenen Fettsäuren nach der Morawskischen Reaktion (S. 330) bzw. quantitativ auf Harz gemäß S. 874f.

4. Wollfettoleine.

a) Herstellung, Eigenschaften.

Wollfettoleine werden aus rohem Wollfett durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Abtrennen der festen Destillatanteile durch Pressen in der Kälte gewonnen.

Sie eignen sich nicht zum Einfetten der Wolle vor dem Verspinnen (s. S. 897), dagegen zur Herstellung von konsistenten Maschinenfetten.

Es sind gelb- bis rotbraune, teils grün, teils blau fluoreszierende Öle von wollfettartigem Geruch und d meistens zwischen 0,90 und 0,92. Charakteristisch sind für Wollfettoleine die Hager-Salkowskische und die Liebermannsche Reaktion (S. 962f.), welche diese Stoffe infolge ihrer Entstehung aus den im rohen Wollfett enthaltenen höheren Alkoholen (Cholesterinen) geben; entscheidend ist jedoch auch hier die Isocholesterinreaktion α , da unter Umständen auch andere Fettdestillate, wenn auch viel schwächer als Wollfettoleine, die erstgenannten Reaktionen geben.

Bestandteile der Wollfettoleine sind freie Fettsäuren (40—60%), wohl auch Capron- und Buttersäure, ferner Myristinsäure und sehr bedeutende Mengen einer öligen Säure, die eigentlich auch den fettigen Charakter des Wollfettes selbst bedingt, ungesättigte neben gesättigten Kohlenwasserstoffen (10—53%)¹, geringe Mengen unersetzter Ester und freier höherer Alkohole. Lanocerinsäure und die anderen hochmolekularen Säuren des Wollfettes fehlen in den Destillaten, da sie sich bei der Destillation zersetzen und (zersetzt) im Pechrückstand verbleiben.

b) Prüfung².

Der Wert eines Wollfettoleins wird, wie oben erwähnt, wesentlich durch unverseifbare Stoffe beeinträchtigt.

α) Bestimmung des Unverseifbaren. 3 g Olein werden mit 30 ccm 0,5-n NaOH, wie oben beschrieben, verseift. Durch Ausziehen des neutralisierten und eingedampften Saponifikates mit reinem Äther wird das Unverseifbare (S. 964) ausgezogen. Der Extrakt wird mit dem doppelten Volumen Acetanhydrid 2 h

¹ Nach H. Gill u. R. Forrest: Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1071 (1910), welche die unverseifbaren Kohlenwasserstoffe der Wollfettoleine im Vakuum mittels einer Ölpumpe bei 1 mm Druck destillierten, und nach Richards: ebenda **30**, 1282 (1908), der dabei mit Draht- und Kohlenwiderständen heizte, bestehen die Kohlenwasserstoffe aus Olefinen, beginnend vom öligen Heptadecylen, $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ vom Kp. $95\text{—}100^\circ$ bei 1 mm Druck und endigend mit dem Nonakosylen, $\text{C}_{29}\text{H}_{58}$. Daneben sind nach Marcusson u. v. Skopnik: Ztschr. angew. Chem. **25**, 2577 (1912), auch Grenzkohlenwasserstoffe zugegen; so wurden z. B. aus den unverseifbaren Anteilen eines deutschen Wollfettoleins 9% festes Paraffin abgeschieden.

² Marcusson u. v. Skopnik: l. c.

am Rückflußkühler behufs Abtrennung der höheren Alkohole gekocht. Die in Acetanhydrid unlöslichen Anteile sehen nach völligem Auswaschen mit heißem Wasser ganz wie leichte Mineralmaschinenöle aus, unterscheiden sich aber von letzteren wie folgt:

β) Reaktionen der unverseifbaren Kohlenwasserstoffe. Sie geben scharf die Liebermannsche und Hager-Salkowskische Reaktion, die aber für die Herkunft der Substanzen aus Wollfett nicht unbedingt entscheidend sind, zeigen starkes Drehungsvermögen, $[\alpha]_D + 18^\circ$ bis $+ 28^\circ$ (Mineralöle nicht über $2,2^\circ$), und absorbieren erhebliche Mengen Jod. Jodzahl (Waller) 50—80. (Mineralöle meistens weniger als 6, selten über 14.)

γ) Ein größerer Mineralölgehalt wird sich daher durch Erniedrigung des Drehungsvermögens (unter 18°) und der Jodzahl der unverseifbaren Kohlenwasserstoffe der Wollfettöle (unter 50) zu erkennen geben. Eine sehr einfache, allerdings nur bei negativem Ausfall zuverlässige Prüfung auf Reinheit des Wollfettöls bietet auch die Löslichkeit in Alkohol.

Schüttelt man 5 ccm des Öls nach Winterfeld und Mecklenburg¹ mit 5 ccm eines Gemisches von Äthyl- und Methylalkohol (10:90) bei 20° durch, so lösen sich die meisten mineralölfreien Wollfettöle — wenn sie nicht besonders reich an arteigenen unverseifbaren Stoffen sind² — klar oder mit schwacher Trübung auf. Schon ein Zusatz von 10% Mineralöl bedingt milchige Beschaffenheit der Flüssigkeit und nach einigem Stehen Absetzen von Öltröpfchen. Bei eintretender Trübung ist das Unlösliche zu sammeln und nach den oben angegebenen Gesichtspunkten zu prüfen. Bleibt die Lösung nahezu klar, so kann auf Fehlen von Mineralöl geschlossen werden. Mittels dieser Probe lassen sich auch Harzölzusätze (bis zu 20% herab) nachweisen. Zur weiteren Stütze werden die abgeschiedenen unverseifbaren Stoffe geprüft. Diese zeigen bei Fehlen von Harzöl $n_D^{20} = 1,49—1,51$ (wie Mineralöle), bei Gegenwart von Harzöl entsprechend höhere Werte, höheres spez. Gew. (Harzöl $d = 0,97—0,98$, Oleinanteile 0,905—0,912).

δ) Harzzusatz wird qualitativ nach Morawski, quantitativ nach S. 874 bestimmt. Wichtig ist bei der qualitativen Prüfung auf Harz, daß zuvor die unverseifbaren Anteile der Öle, welche die der Morawskischen Reaktion sehr ähnliche Liebermannsche geben, abgeschieden und die aus der Seifenlösung gewonnenen Säuren geprüft werden. Diese geben bei harzfreien Oleinen keine Rotviolett-färbung.

5. Salbenartiges Wollfettdestillat³.

Es entsteht, wenn man die bei der Wasserdampfdestillation des Wollfetts zwischen 300 und 310° übergehenden Anteile krystallisieren und das Olein ablaufen läßt; die festen weißen bis hellgelb gefärbten Massen (graisse blanche de suint) haben Erstarrungspunkt $< 45^\circ$, sie dienen als Zusatz bei der Seifenfabrikation, zur Herstellung konsistenter Fette und anderer Produkte.

Das salbenartige Wollfettdestillat enthält 16—33% unverseifbare Stoffe, die dem Unverseifbaren aus Wollfettölen ähneln, jedoch zum Teil etwas geringeres Drehungsvermögen und höhere Jodzahl aufweisen ($[\alpha]_D = +12,5—20^\circ$, Jodzahl 60—74), außerdem 41—60% feste Säuren vom Schmelzpunkt $41—47^\circ$, Jodzahl 10—15 und Mol.-Gew. 258—267, sowie 19—25% flüssige Fettsäuren von der Jodzahl 43—48 und dem Mol.-Gew. 270—302.

Salbenartige Wollfettdestillate werden in ähnlicher Weise wie Wollfettöle geprüft; die festen Säuren stören etwas die Löslichkeitsprobe mit Methyl-Äthylalkohol.

6. Wollfettstearin.

Starres, über 45° schmelzendes dunkelgelbes Wollfettdestillat⁴ entsteht, wenn man die bei der Wasserdampfdestillation des Wollfetts über 310°

¹ Winterfeld u. Mecklenburg: Mitt. Materialprüf.-Amt Berlin-Dahlem 28, 471 (1910).

² Privater Hinweis von J. Davidsohn.

³ Marcusson u. v. Skopnik: l. c.

⁴ Marcusson u. v. Skopnik: l. c.

übergehenden Anteile für sich auffängt, langsam erstarren läßt und mit 200 at Druck abpreßt; es riecht wollfettartig (*graisse jaune de suint*) und wird als Einfettungsmittel in der Leder- und Treibriemenfabrikation, für wasser-dichte Stoffe und Packpapier, zur Herstellung von Schlichtmassen für Webereizwecke und in der Sprengstofffabrikation zum Einfetten der Hülsen benutzt. Es dient aber nicht, wie der Name vermuten läßt, in der Kerzenfabrikation als Ersatz für Stearin, weil es im Kerzendocht mit stark rußender Flamme verbrennt.

Von gewöhnlichem Stearin ist es durch amorphe Struktur und die Liebermannsche Reaktion unterschieden.

Das Wollfettstearin enthält etwa 32—42% unverseifbare Stoffe von der Jodzahl 47—56 und $[\alpha]_D + 24$ bis $+ 31^\circ$, außerdem 58—68% feste Fettsäuren vom Schmelzpunkt 60—67°, Jodzahl etwa 10 und Mol.-Gew. 318—382.

III. Blutfett.

[Ebenso wie IV. (Leberfett) nach Angaben von I. Lifschütz.]

Dem Wollfett nahe steht das Fett des tierischen Blutes. Wird letzteres eingetrocknet, staubfein gemahlen und mit indifferenten Lösungsmitteln extrahiert, so erhält man je nach dem Verdauungszustand des Tieres ein rot- bis schwarzbraunes dickflüssiges bis talgfestes, zähes und klebriges Fett, das seinem äußeren Habitus und Geruch nach an Wollfett erinnert. Es beträgt 2% vom Trockenblut, gibt stark die Reaktionen des Cholesterins und Oxycholesterins, aber nicht die des Isocholesterins (s. S. 962).

Bestandteile: 8% freie Fettsäuren und bis 8% freies Unverseifbares. Je nach Konsistenz 35—50% Gesamtunverseifbares, größtenteils Metacholesterin, zum kleineren Teil Cholesterin, Oxycholesterin und andere neutrale Oxydate des Cholesterins und der Oleinsäure enthaltend, die an Stearin-, Palmitin- und Ölsäure zu einem 64—91% betragenden Wachs gebunden sind. Der Rest ist Glyceridett. Wie Wollfett ist auch das Blutfett stark hydrophil¹.

IV. Leberfett.

Das aus der gut entbluteten und getrockneten Leber, wie bei Blutfett beschrieben, extrahierte Fett ist braungelb, talgartig und nur wenig hydrophil². Es enthält 10—20% Unverseifbares, das zur Hälfte aus rhombischem (eigentlichem) Cholesterin besteht und bei totaler Entblutung der Leber kein Oxycholesterin enthält. Die zweite Hälfte des Unverseifbaren besteht aus amorphen Cholesterinoxidaten, die von der Drüse höchstwahrscheinlich zu Gallensäuren (Cholsäuren) weiter verarbeitet und nach den Gallengängen sezerniert werden.

V. Montanwachs.

(Bearbeitet von G. Meyerheim.)

1. Vorkommen, Gewinnung, Verwendung.

Die Braunkohlen enthalten 3—20%, mitunter auch mehr, Bitumen, welches beim Schwelen den Braunkohlenteer (S. 481) gibt und zum größeren Teil durch Extraktion mit Lösungsmitteln als Montanwachs gewonnen werden kann.

¹ Lifschütz: Ztschr. physiol. Chem. **117**, 212 (1921).

² Lifschütz: Biochem. Ztschr. **52**, 208 (1913).

Die Extraktionswürdigkeit der Braunkohle hängt in ähnlicher Weise wie ihre Verwertbarkeit zur Teererzeugung von der Menge und Art des extrahierbaren Bitumens (möglichst hoher Wachs- und niedriger Harzgehalt) sowie von besonderen örtlichen Verhältnissen ab.

Man gewinnt durch Extraktion der auf Brikkettfeuchtigkeit (10–12% H_2O) vorgetrockneten Kohle technisch etwa 3–4% weniger Bitumen, als bei der quantitativen Extraktion im Laboratorium gefunden wird. Die zur Extraktion benutzten vorgetrockneten Kohlen enthalten durchschnittlich 11–12%, in Ausnahmefällen bis 25% analytisch extrahierbares Bitumen, jedoch sind noch Kohlen mit 8% Bitumen wirtschaftlich zu extrahieren.

Die Bitumenausbeute hängt auch von der Extraktionsweise ab; sie wird im Laboratorium im Graefeschen Extraktionsapparat bestimmt. Benzol extrahiert mehr Bitumen als Benzin, aber aus der von der Grubenfeuchtigkeit befreiten Kohle extrahiert auch Benzol nicht das gesamte Bitumen, von dem 40–50%, zuweilen bis 70%, in der Kohle zurückbleiben¹; dieser Anteil läßt sich durch nachträgliches Schwelen als Teer gewinnen. Durch ein Gemisch von Benzol und Alkohol, welches die umhüllenden Wasserschichten löst, oder Benzol-Acetonöl wird die Kohle so weitgehend extrahiert, daß bis zu 50% höhere Ausbeuten an Bitumen erzielt werden als bei der Extraktion mit Benzol² allein. Nahezu quantitativ³ wird das Bitumen nach Bube mit Benzol bei hohem Druck, z. B. 6 at und 260°, mit einer Ausbeutesteigerung von 11 auf 25% extrahiert, jedoch ist dieses Verfahren technisch nicht eingeführt (vgl. S. 521).

Bergius hat ohne Lösungsmittel bei 300° durch bloßen Druck mehr Wachs aus der Kohle herausgeschmolzen, als mit Lösungsmitteln zu extrahieren ist. Die früheren Verfahren von Ramdohr⁴, Behandeln der Schwelkohle mit Dampf, oder von E. v. Boyen⁵, Behandeln mit überhitztem Wasserdampf, sind durch die Extraktionsverfahren verdrängt worden; vorübergehend ist auch mit geschmolzenem Naphthalin⁶ extrahiert worden. Die Extraktion kann aber auch unter Druck mit Tetralin⁷ oder mit Alkoholen, Estern, Kohlenwasserstoffen oder deren Chlorierungsprodukten vorgenommen werden⁸.

Das als solches nur beschränkt verwertbare dunkle Rohwachs wird überwiegend nach Verfahren, welche seinen chemischen Charakter weitgehend verändern, aufgestellt, nämlich durch Destillation mit überhitztem Dampf im Vakuum, wobei der Wachsesteranteil größtenteils in freie Säuren und Kohlenwasserstoffe zerfällt und die Säuren zum Teil weiter in Ketone (Montanon) übergehen, oder durch chemische Raffination, z. B. mit Schwefelsäure, Chromsäure⁹ (diese in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung) oder Salpetersäure¹⁰, wobei das Wachs zum großen Teil unter Bildung freier Säuren und Wachsalkohole gespalten wird. Die raffinierten Wachse zeigen daher (Tab. 204, S. 971) nur kleine Esterzahlen, dagegen viel höhere Säurezahlen als die rohen Wachse. Nur bei den praktisch wenig angewendeten rein physikalischen Bleichungsverfahren, z. B. durch Lösen in Essigester und Behandeln mit aktiver Kohle und Bleicherden¹¹, bleibt der Wachsester unverändert erhalten. Das unverseifte raffinierte Wachs ist für verschiedene Zwecke wertvoller als das verseifte, jedoch ist eine solche Raffination sehr schwierig. Durch Zumischung von

¹ Scheithauer: Braunkohle 3, 99 (1904).

² D.R.P. 305349 (1916) und 325165 (1919) der Riebeck'schen Montanwerke.

³ F. Fischer u. Schneider: Braunkohle 15, 235 (1916); F. Fischer u. Glud: Ber. 49, 1465 (1916).

⁴ Ramdohr: D.R.P. 2232 (1878).

⁵ E. v. Boyen: D.R.P. 101373 (1897).

⁶ H. Köhler: D.R.P. 204256 (1906).

⁷ I. G. Farbenindustrie A.-G., E.P. 309229 (1929).

⁸ I. G. Farbenindustrie A.-G., D.R.P. 535444 (1929).

⁹ I. G. Farbenindustrie A.-G., D.R.P. 462373 (1927); E.P. 289621 (1928), 305552 (1929).

¹⁰ Schlickum & Co., Hamburg, D.R.P. 237012 (1908). Das Verfahren wurde nur vorübergehend benutzt.

¹¹ Riebeck'sche Montanwerke, F.P. 650421 (1929).

Paraffin¹, welches auf die dunklen asphaltartigen Bestandteile ausfällend wirkt, wird die Raffination — wie beim Erdwachs (S. 470) — wesentlich erleichtert.

Rohes und gereinigtes Montanwachs werden zur Herstellung von Schmiercreme, Isoliermaterial in der Kabelindustrie, Bohnerwachs, konsistenten Fetten und Walzenbriketts, als Aufnahmewachs für Schallplatten, zur Verdickung von Schmiermitteln, in verseiftem Zustand als Emulgierungsmittel, sowie in geringerem Maße zur Kerzenfabrikation benutzt.

Über die Entstehung des Montanwachses, d. h. des Braunkohlenbitumens, vgl. S. 481.

2. Eigenschaften des rohen Montanwachses.

Montanwachs aus sächsisch-thüringischer Braunkohle ist dunkel, hart, von muscheligen Bruch und zeigt Schmelzpunkt 80—90°, Wachs aus schlesischer Braunkohle 56°, aus rheinischer Braunkohle 79—81°; Bitumen aus böhmischer Kohle ist dicksirupartig, aus Lausitzer Kohle mehr harzartig, Schmelzpunkt 115—120°.

Montanwachs aus mitteldeutscher Braunkohle²: Erstarrungspunkt 81—84°, Säurezahl 28—31, Esterzahl 34—38, Verseifungszahl 62—69, ätherlöslich 16—18%, benzolunlöslich 0,1—0,2%, Asche 0,3—0,4% (CaO, Fe₂O₃, MgO), Flammpunkt etwa 300°.

Montanwachs ist schon mit 0,1-n alkoholischer KOH in Benzollösung völlig verseifbar³.

Beim Destillieren, auch im hohen Vakuum, zersetzt sich das Wachs in freie Säuren und Kohlenwasserstoffe. Rohes Montanwachs gibt stark die Liebermannsche Cholestolreaktion (S. 962).

Die aus Alkohol krystallisierenden Teile des rohen Montanwachses⁴ haben bei 50° $[\alpha]_D = +10^\circ$, die in Benzol löslichen Teile des Unverseifbaren infolge von hohem Harzgehalt $[\alpha]_D = +56,5^\circ$.*

Der Gehalt an mit Äther extrahierbarem Harz schwankt zwischen 10 und 40,4%.

3. Chemische Zusammensetzung.

Rohes Montanwachs.

Rohes Montanwachs enthält neben schwefelhaltigen Stoffen⁵ und dunklen Bestandteilen von noch unbekannter Zusammensetzung aliphatische Ester hochmolekularer Säuren und Alkohole (s. u.) und freie Säuren. Diese sind teils normale gesättigte Fettsäuren, teils, soweit es sich um färbende Bestandteile handelt, wahrscheinlich nicht Huminsäuren, wie Graefe⁶ annahm, sondern in leichtem Petroläther unlösliche, in heißem Normalbenzin lösliche, nicht veresterbare Oxsäuren⁷. Die Menge der Gesamtsäuren des rohen Montanwachses beträgt etwa 50—70%**.

¹ v. Boyen: Ztschr. angew. Chem. **14**, 1110 (1901).

² A. Riebeck'sche Montanwerke, Privatmitt.

³ Pschorr u. Pfaff: Ztschr. angew. Chem. **34**, 334 (1921).

⁴ Walden: Chem.-Ztg. **30**, 1167 (1906).

* Marcusson u. Smelkus: Chem.-Ztg. **46**, 701 (1922).

⁵ G. Kraemer u. A. Spilker: Ber. **35**, 1216 (1902).

⁶ Graefe: Braunkohle **6**, 220 (1907).

⁷ Marcusson u. Smelkus: a. a. O.

** Die höheren Werte von H. Meyer u. L. Brod: Monatsh. Chem. **34**, 1143 (1913), — 90% —, und Hell: Ztschr. angew. Chem. **13**, 556 (1900) — fast 100% —, wurden bei der Untersuchung von destilliertem und raffiniertem Wachs gefunden.

Ph. Lederer¹ untersuchte Rohwaxse hatten 20 und 39% Harz, 17 und 6,7% Alkohole, 49,5 und 52,3% Wachssäuren, 3% Oxyssäuren, 6,5 und 8% S-haltige dunkle Säuren.

Die teils im freien Zustand (z. B. im Acetonextrakt), teils in Form von Estern aliphatischer Alkohole im rohen Wachs enthaltenen Fettsäuren bestehen, soweit bisher festgestellt, aus den normalen gesättigten Fettsäuren mit geraden C-Atomzahlen 24 (oder 22) bis 32 (oder höher), unter denen die Säure $C_{28}H_{56}O_2$ (Montansäure) vom Schmelzpunkt 90/91° überwiegt².

Die durch Extraktion der Kalksalze des Rohwachses mit Äther und Aceton erhaltenen, durch Umkrystallisieren der acetylierten Alkohole aus Äthylalkohol bzw. Alkohol-Äther gereinigten höheren Alkohole des rohen Montanwachses bestehen nach Pschorr und Pfaff³ aus Tetrakosanol $C_{24}H_{50}O$ (Mol.-Gew. 354), Schmelzpunkt 83°, Cerylalkohol $C_{26}H_{54}O$ (Mol.-Gew. 382), Schmelzpunkt 79°, und Myricylalkohol $C_{30}H_{62}O$ (Mol.-Gew. 438), Schmelzpunkt 88°. Nachdem die neueren Untersuchungen der Säuren die Nichteinheitlichkeit der früher beschriebenen Produkte ergeben haben, dürfte auch bei den Alkoholen eine Nachprüfung dieser bisher als einheitlich betrachteten, aus dem Montanwachs isolierten Bestandteile erforderlich sein.

Die von Hübner⁴ für Ketone gehaltenen Verbindungen $C_{16}H_{32}O$ und $C_{12}H_{24}O$ im Rohwachs kennzeichneten Marcusson und Smelkus als Ester.

Montanharz. Die verschiedenen Sorten Montanwachs unterscheiden sich durch ihren Gehalt an Harzen, die durch Extrahieren des gepulverten Wachses mit verschiedenen Lösungsmitteln (s. u.) gewonnen werden. Harzarm sind mit einigen Ausnahmen mitteldeutsche, harzreicher böhmische Wachse, am harzreichsten ist das Wachs der Zittauer Gegend.

Mit Äther ausgezogenes, durch Füllen mit Alkohol bei -20° von Wachsstoffen befreites Harz war sehr spröde, hatte Tropfpunkt 67°, Säurezahl 16, Verseifungszahl 68, Jodzahl 51; die zu etwa 50% vorhandenen Harzsäuren gaben nicht die Morawskische Reaktion, hatten Säurezahl 91, Verseifungszahl 135, Jodzahl 26. In rheinischer Braunkohle fanden Tropsch und Dilthey⁵ 17,6% halbfestes klebriges Harz vom Erstarrungspunkt 54°, Säurezahl 45,2, Verseifungszahl 66,4.

Das Harz wird technisch dem Montanwachs durch heißes Benzol, Toluol usw. entzogen. Die erkalteten Lösungen filtriert man vom ausgeschiedenen Wachs ab und dampft das Filtrat ein. Zum Entharzen verwendet man auch Isopropylalkohol, Glykolmonomethyläther, Glykolmonoacetat, bzw. man löst in Benzol und fällt mit Alkohol⁶. Am reinsten erhält man das Harz beim Behandeln des Rohwachses mit flüssigem SO_2 , in welchem ungesättigte Harzkörper leicht löslich, die gesättigten Bestandteile des Wachses unlöslich sind⁷. Entharztes Wachs ist wertvoller als harzhaltiges, da es weniger spröde ist und ausgeprägteren Wachsscharakter zeigt.

Destilliertes und raffiniertes Montanwachs.

Beim Destillieren von rohem Montanwachs⁸ unter Atmosphärendruck erhält man eine talgähnliche, unkrystallinische Masse vom Schmelzpunkt

¹ Marcusson u. Ph. Lederer: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze 38, 253 (1931).

² D. Holde, W. Bleyberg u. H. Vohrer: Brennstoff-Chem. 11, 128, 146 (1930). Dasselbst s. Diskussion und Widerlegung der älteren Auffassung der Montansäure als $C_{28}H_{56}O_2$ bzw. Gemisch verschiedener Säuren mit ungeraden C-Atomzahlen oder als Isosäure. Vgl. auch S. 623.

³ Pschorr u. Pfaff: Ber. 53, 2147 (1920); s. auch Meyer u. Brod: l. c.

⁴ Hübner: Diss. Halle 1903, S. 20.

⁵ Tropsch u. Dilthey: Brennstoff-Chem. 6, 65 (1925).

⁶ I. G. Farbenindustrie, D.R.P. 523 531 (1931); F.P. 690 958 (1930).

⁷ Fischer u. Gluud: Ber. 49, 1469 (1916), A.-G. f. chem. Ind.: D.R.P. 396 793 (1922).

⁸ v. Boyen: Ztschr. angew. Chem. 14, 1110 (1901).

55—60°. Bei wiederholtem Destillieren entstehen immer mehr ölige Bestandteile und nur wenig Paraffin; letzteres soll nach Hübner Dokosan, $C_{22}H_{46}$, Schmelzpunkt 52—53°, sein. Nach Kraemer und Spilker¹ erfolgt beim Destillieren unter Atmosphärendruck Abspaltung von CO_2 , CO und H_2S , dann Zersetzung in CH_4 , CO_2 , Olefine und eine halbflüssige Masse aus Kohlenwasserstoffen. Beim Destillieren unter vermindertem Druck wird die zweite Spaltung vermieden, und man erhält eine gelbweiße, wachsartige Masse vom Schmelzpunkt 74—78°. Bei der Destillation werden Harzstoffe und Schwefelverbindungen zersetzt, Wachsester unter Bildung von freien Fettsäuren und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, teilweise mit Zusammenschluß von 2 Mol. Fettsäure unter Abspaltung von H_2O und CO_2 und Bildung von Keton [Montanon ($C_{27}H_{56}$)₂ · CO*] gespalten, und es verbleiben im Rückstand Pechstoffe, sog. Montanpech, das noch unzersetztes Wachs, freie Säuren, Lactone, Ketone und Asphaltstoffe enthält².

Durch Destillieren des Waxes mit Wasserdampf unter Druckverminderung und wiederholtes Pressen des mit Benzin und Entfärbungspulver behandelten Destillates gewinnt man etwa 30 % einer weißen, krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt 70—80°.

Marcusson und Ph. Lederer³ fanden in einem destillierten Montanwachs 58 % „Montansäure“ (Mol.-Gew. 424, Jodzahl 4,1), 28,6 % Montanon und 13,4 % Kohlenwasserstoffe. Destilliertes Wachs unterscheidet sich vom raffinierten Montanwachs dadurch, daß das Unverseifbare beim destillierten Wachs aus Montanon und Kohlenwasserstoffen besteht und Acetylzahl 0 hat, während es beim raffinierten Wachs aus Alkoholen besteht und die Acetylzahl 110 aufweist.

Tabelle 204. Eigenschaften einiger auf verschiedene Weise destillierter oder raffinierter Handelssorten von Montanwachs⁴.

Bezeichnung	Doppelt gebl. Montanwachs			Gebhl. Montan- wachs Nova	Montanillawachs		
	St.	A.	TV.		weiß extra	super- fein	gelb
Schmelzpunkt K.-S. ⁰	72—76	72—75	72—76	60—63	60—62	66—68	65—67
Säurezahl	82—89	68—72	48—58	20—24	17—18	32—34	34—39
Esterzahl	2—6	2—6	15—24	2—5	0—3	0—4	3—6
Verseifungszahl . . .	84—95	70—78	68—72	22—29 ⁵	17—21 ⁵	32—38 ⁵	37—45 ⁵
Ätherlöslich . . . %	28—35	28—33	26—30	50—60	55—65	45—50	45—55
Benzolunlöslich . . %	0	0	0	0	0	0	0
Asche %	0	0,2—0,3	0	0	0,1	0,1—0,2	0,1

4. Prüfung von rohem Montanwachs.

Das Montanwachs (Bitumen) soll rein sein, möglichst wenig benzolunlösliche Stoffe (Kohlenstaub) enthalten und für bestimmte Verwendungszwecke eine möglichst hohe Verseifungszahl haben.

¹ Kraemer u. Spilker: Ber. **35**, 1215 (1902).

* Grün u. Ulbrich: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **23**, 57 (1916); **24**, 45 (1917); Easterfield u. Taylor: Journ. Amer. chem. Soc. **99**, 2298 (1911).

² Marcusson u. Smelkus: l. c.

³ Marcusson u. Ph. Lederer: l. c. (Infolge eines Druckfehlers steht im Original 56 % Montansäure.)

⁴ A. Riebeck'sche Montanwerke, Privatmitt.

⁵ Ein Urteil über die auffällig niedrigen Verseifungszahlen der raffinierten Wachse läßt sich ohne Kenntnis der Raffinationsmethoden nicht abgeben. Paraffinzusatz liegt nach Angabe der Herstellerfirma nicht vor.

Der Flammpunkt wird im o.T., der Schmelzpunkt nach Kraemer-Sarnow (S. 408) bestimmt.

Das Benzolunlösliche wird im Graefeschen Extraktionsapparat in einer gewogenen Papierpatrone bestimmt.

Der Aschegehalt wird durch vorsichtiges Verbrennen und Verglühen von 1 g Substanz im Porzellantiegel bestimmt.

Ganz oder teilweise verseiftes Montanwachs, wie es für die Schuhereme-Industrie manchmal in den Handel gelangt, erkennt man an der niedrigen bzw. völlig fehlenden Säure- und Verseifungszahl und an dem hohen, stark alkalisch reagierenden Aschegehalt.

Säurezahl. Wegen der Schwierigkeit, den Farbumschlag der titrierten Lösungen bei sehr dunklen Wachsen zu beobachten, setzt man die alkoholische Lösung der freien Wachssäuren mit Natriumacetat und Chlorealcium zu unlöslichen Kalksalzen und der äquivalenten Menge freier Essigsäure um, welche leicht titriert werden kann¹. In ähnlicher Weise wird auch die Verseifungszahl bestimmt.

1—1,5 g Substanz werden im 200-cm-Meßkolben mit 20 cm Alkohol und 20 cm Benzol auf siedendem Wasserbad unter Zugabe von etwa 1 g Natriumacetat 5 min gelinde gekocht und dann mit überschüssiger neutraler CaCl_2 -Lösung versetzt. Nach weiterem kurzen Kochen kühlt man ab, verdünnt mit neutralem Alkohol bis zu 200 cm und filtriert die ausgefallenen unlöslichen Kalksalze der Fettsäuren und andere in der Kälte unlösliche Bestandteile auf einem trockenen Filter ab. Vom Filtrat wird ein aliquoter Teil der Flüssigkeit mit etwa der doppelten Menge neutralen Wassers versetzt und mit 0,1-n wässriger Lauge heiß titriert. Zuvor ist aus der sich abscheidenden dunklen Benzolschicht das Benzol abzdampfen, und der ausgeschiedene ölige Rückstand ist mitzutitrieren. Die Säurezahl berechnet sich nach der Formel $\text{SZ.} = 5,611 \cdot b \cdot c/a$, in der a die angewendete Substanzmenge, b das Verhältnis von 200 cm zum Volumen der abfiltrierten Lösung und c die verbrauchten Kubikzentimeter 0,1-n Lauge darstellen.

Verseifungszahl. 1—1,5 g Substanz (a) werden im 200-cm-Meßkolben mit p cm (mindestens 50) 0,1-n alkoholischer Lauge unter Zusatz von Benzol bis zur klaren Lösung 3—4 h gekocht. Nach Zugabe von q cm (etwas mehr als p) 0,1-n alkoholischer Essigsäure und CaCl_2 (alkoholisch) im Überschuß wird nach kurzem gelinden Kochen abgekühlt, mit neutralem Alkohol bis 200 cm aufgefüllt und ein aliquoter Teil ($1/10$) der vom Kalkseifenniederschlag usw. abfiltrierten Lösung im Erlenmeyerkolben mit reichlicher Menge Wasser versetzt und nach vorsichtigem Abdampfen des Benzols heiß titriert. Werden hierzu r cm 0,1-n KOH verbraucht, so wird $\text{VZ.} = 5,611 (p - q + b \cdot r)/a$.

Harzgehalt². Man schüttelt 20 g feingepulvertes Wachs bei gewöhnlicher Temperatur mit 60 cm Äther, filtriert nach mehrstündigem Absitzenlassen vom Ungelösten ab und fällt aus dem Filtrat durch Zusatz von 60 cm Alkohol und Kühlung auf -20° die gelösten Wachbestandteile aus. Das bei -20° erhaltene Filtrat wird eingedampft und der Rückstand, das spröde Harz, gewogen.

¹ R. Pschorr, Pfaff u. Berndt: Ztschr. angew. Chem. **34**, 334 (1921).

² Marcusson u. Lederer: l. c.

Zehntes Kapitel.

Verschiedenes.

A. Öle zur Erzaufbereitung.

(Flotation oder Schaumswimmerverfahren.)

I. Technologie und Theorie¹.

Es ist bei der Flotation nach Freilegen der Erzgemengteile durch Zerkleinern möglich, in wässriger Trübe mit geeigneten Zusätzen den wertvollen Bestandteil zu „ölen“ und ihm hierdurch die Eigenschaft zu erteilen, an Luftblasen, die durch intensive Rührung oder Druckluft erzeugt werden, zu haften. Die geölten Erzteilchen werden von den aufsteigenden Luftblasen mitgenommen und können als „Erzschäum“ abgehoben werden, während die ungeölten Teile in der Trübe verbleiben, so daß eine Trennung der Erzgemengbestandteile erreicht ist.

Das „Ölen“ ist demnach Voraussetzung für das Aufschwimmen eines Erzes. Stoffe, die sich zum Ölen eignen, nennt man Sammler. Ihr homöopolar-heteropolarer Charakter erlaubt es ihnen, Erzoberflächen mit einem monomolekularen hydrophoben Film zu überziehen, wenn ihre restvalenzreiche Gruppe an der Erzoberfläche eine stärkere Absättigung erfährt als an der wässrigen Phase². Hierdurch richtet sich das Molekül mit seiner homöopolaren carbophilen Kette nach der Luftphase und erteilt der gesamten Oberfläche hydrophoben Charakter. Die Eignung eines Öles als Sammler ist allgemein davon abhängig, ob es polare Gruppen enthält. Apolare Stoffe besitzen keinen flotativen Charakter³! Seine Eignung als Sammler für ein bestimmtes Mineral wird von der Affinität seiner polaren Gruppen zur Erzoberfläche abhängen. Bei chemischer Wechselwirkung zwischen Sammler und Erzoberfläche entscheidet die Löslichkeit des an der Erzoberfläche entstehenden Reaktionsproduktes den Grad der Hydrophobierung der Erzoberfläche.

Zur Erzeugung des zum Aufschwimmen der geölten Erzteilchen notwendigen Schaumes verwendet man die capillaraktiven Schäumer. Neben Stoffen mit ausgesprochenen Sammler- oder Schäumereigenschaften gibt es solche, die sich als Sammler und Schäumer verwenden lassen, so daß sich eine starre Systematik der Flotationsmittel nicht durchführen läßt.

¹ Ausführliche Beschreibung der wichtigsten Flotationsöle, sowie der Flotation im allgemeinen s. Mayer-Schranz: Flotation. Leipzig 1931, und Luyken-Bierbrauer: Die Flotation. Berlin 1931.

² Bartsch: Kolloidchem. Beih. 20, 42 (1924); s. auch Wo. Ostwald: Kolloid-Ztschr. 58, 179 (1932).

³ I. Traube: Metall u. Erz 26, 618 (1928).

II. Auswahl der Öle.

Die Entwicklung der Flotation hat im letzten Jahrzehnt eine wesentliche Verbesserung und Erweiterung der Aufbereitungsmöglichkeit stark verwachsener Erze aller Art gebracht. Man vermag heute nicht nur sulfidische Erze voneinander zu trennen, sondern auch oxydische Erze vielfach erfolgreich aufzubereiten. Diese Entwicklung ist teilweise auf eine starke Verdrängung der Ölflotation durch die chemische Flotation zurückzuführen. An Stelle schlecht definierter Sammleröle sind seit Perkins Patenten¹ die gut definierten chemischen Sammler getreten, die eine bessere Wartung des Flotationsprozesses erlauben. Trotz dieser Entwicklung werden heute statt der chemischen Sammler, die wie die Xanthogenate keinen öligen Charakter haben müssen, vielfach noch Öle als Sammleröle benutzt. Als heute noch am häufigsten gebräuchliche Sammleröle sind zu nennen: der Steinkohlenteer — ein vielfach benutztes Produkt dieser Art ist das hochsiedende Barettoil Nr. 4, das saure Teerprodukte enthält —, das Parellin, ein Steinkohlenteeröl, Schieferöl und Kerosen.

Als Schäumer dienen hauptsächlich Pineöl, Kiefernöl, Eukalyptusöl, „Flotol“, die Kresole und die Kreosotöle, phenolische Bestandteile des Steinkohlen-, Braunkohlen- und Holzteers.

Zu den Ölen, die als Sammler-Schäumer dienen, zählen Wassergasteer, Rohpetroleum und Bernsteinöl. Als chemische Sammler-Schäumer sind die Amine und die Phenole zu nennen.

B. Öle, Fette, Lacke und Glycerin in der Keramik².

1. Zum Anmachen von Aufglasurfarben wird die pulverförmige keramische Aufglasurfarbe mit Terpentinöl, auch Lavendel-, Spik-, Anis-, Nelken- oder Mohnöl, stets unter Zusatz von wenig Dicköl, angerieben, um auf die glatte Porzellanfläche auftragbar zu sein. Die malfertige Farbe wird auf die gargebrannte Glasur aufgebracht und nach dem Verdampfen des Terpentinöls mittels des Dicköls auf der glatten Glasur befestigt und dann eingebrannt.

Aufglasurfarben für den Buntdruck und den Stahlstich werden in entsprechender Anpassung an dieses Verfahren benutzt.

2. Für das Abdecken des Porzellans beim Ätzen von Dekoren mit Flußsäure werden „Isolierlacke“ benötigt³; als billigster gilt Asphaltlack. Mischungen von Talg und Wachs oder Lösungen von Wachs in Terpentinöl werden als „Tunköl“ zum Abdecken gegen die Glasur benutzt, sie dürfen nicht verlaufen und müssen ohne Rückstand verbrennen. Stellen keramischer Waren, die nach dem Brand unglasiert sein sollen, werden auch vor dem

¹ Perkin: Amer. P. 1364364/8 (1921).

² Herrn Dr. F. Singer, Direktor der Deutschen Ton- und Steinzeugwerke A.-G., Charlottenburg, verdanke ich die Unterlagen zu obiger Skizze.

³ Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Farben, keramische, 2. Aufl. Bd. 4, S. 815. 1929. Kerl: Handbuch der gesamten Tonwarenindustrie, 1907.

Eintauchen in den wässrigen Glasurbrei mit einem wasserabstoßenden Anstrich (Schellack), Paraffin od. dgl.) überzogen.

3. Zum Anmachen von trockner, pulveriger Porzellanmasse werden bei Verwendung von Stahlmatrizen statt des bei Gipsformen üblichen Wassers Mischungen von fettem Öl und Petroleum mit Wasser zwecks Überführung der Porzellanmasse in die stanzfähige und an der Stahlmatrize nicht haftende Form benutzt¹.

4. Zum Anmachen von Kitt für Hochspannungsisolatoren mit „Schmelzkörpern“ werden Asphalt, Pech u. dgl. zur Beendigung der Abbindung vorgeschlagen².

5. Zwecks Beendigung der Abbindung von Portlandzement bei Hochspannungsisolatoren durch Imprägnieren mit „wasserabstoßenden Mitteln“ werden Asphaltlacke benutzt.

6. Zum Anstrich von Hochspannungsisolatoren vor dem Kitten wird ein isolierender Asphaltlack zwecks Schaffung einer elastischen Zwischenschicht benutzt.

7. Beim Ausbessern farbiger glasierter Keramiken können diese an den unglasierten Stellen mit farbigem Lack überzogen werden.

Zur Herstellung billiger farbiger keramischer Waren werden diese anstatt mit Glasur mit Lackfarben überzogen (Siderolith).

8. Glycerin und Glycerinersatzstoffe werden in der Keramik für Unterglasurfarben benutzt, z. B. in Lösungen von Kobaltsalzen, die mit Glycerin zwecks besserer Auftragbarkeit verdickt werden³.

C. Konservierungsöle für Bausteine.

Das Verwittern von Naturgesteinen, insbesondere Sandsteinen, Kalksteinen usw., wird durch Tränkung mit Lösungen von kieselfluorwasserstoffsäuren Salzen (Fluaten) verhindert oder doch wesentlich aufgehalten. Andere Mittel bestehen in der Anwendung löslicher Aluminiumsalze und nachfolgender Behandlung mit einer Lösung von Seife, welche die Bildung einer unlöslichen, den Wasserzutritt abstoßenden Schicht von fettsaurem Aluminium bezweckt (Testalin der Firma Devrient A.-G., Zwickau, Reindurool u. a.).

Als sehr geschätzt für den gleichen Zweck gilt das sog. Szerelmey, jetzt Lapidensin genannt, ein helles, schwach gelbes, petroleumartiges, aber schwer entzündliches, in 96%igem Alkohol wenig, in absolutem Alkohol unter Ausscheidung eines weißen aschefreien Niederschlages leicht lösliches Öl, das aus der alkoholischen Lösung schöne silberglänzende Krystalle (Paraffin?) niederfallen läßt. Die nähere Analyse des Öles, das anscheinend noch andere, die Schutzwirkung bezweckende (firnisartige?) Bestandteile enthält — es zeigt beim Stehen meist harzigen, bräunlich gelben, firnisartig riechenden Bodensatz — scheint in der Literatur zu fehlen⁴.

¹ D.T.S. Jubiläumsbuch. F. Singer: Die Keramik im Dienste von Industrie und Volkswirtschaft. Abschnitte „Porzellan“ und „Steatit“, S. 382. Braunschweig 1923; Chem.-Ztg. 48, 458 (1924).

² A. Bültemann: D.R.P. 381874 (1919).

³ Keram. Rdsch. 1916, 212.

⁴ Bezugsquelle: Szerelmey Imprägnierungs-Ges. m. b. H., Frankfurt a. Main, Schillerstr. 5.

Sog. Enkaustikfluatate enthalten 7% Paraffin in Trichloräthylen. Neuerdings werden auch (von den Elektrochemischen Werken in Höllriegelskreuth bei München) kolloidale Lösungen von Paraffin und Leinöl zu dem gleichen Zweck empfohlen.

D. Einflüsse von Ölen auf Zementbeton¹.

Durch fette Öle wird Beton erheblich angegriffen, um so stärker, je höher ihr Gehalt an freien Fettsäuren und je poröser der Beton bzw. der Zementmörtel ist. Der Kalk des letzteren bildet mit den freien Fettsäuren Kalkseifen, daher ist möglichst nur Zement, der keinen freien Kalk enthält, sowie ein dichter Mörtel (1 Zement : 1 Sand) zu empfehlen, der unter gutem Naßhalten erhärtet ist. Stärker sandhaltiger (75 %), an trockener, warmer Luft erhärteter Mörtel wurde bei $\frac{1}{2}$ jähriger Lagerung in Rüböl fast ganz zerstört². Ein Zusatz von 20 % Puzzolanmehl an Stelle von Sand zum Beton erhöhte die Widerstandsfähigkeit gegen frisches Olivenöl bedeutend.

Zerstörung des Betons wurde bei den verschiedensten fetten Ölen beobachtet, z. B. bei Leinöl (gekocht und ungekocht), Palmöl, Erdnußöl, tierischen Fetten (auch durch die Dämpfe dieser Öle), am stärksten bei Cocosfett (flüchtige Säuren).

Schutzmittel bestehen u. a. in der Anwendung von Fluaten oder von Wasserglaslösung, welche die Poren des Betons dicht verschließt, ferner in der Anbringung eines öln unlöslichen Schutzanstriches aus Midosit³ (Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt). Bituminöse Anstriche kommen, da sie öllöslich sind, nicht in Frage.

Entgegen den fetten Ölen, die durch Ranzidität bzw. Verseifung Säuren und Seifen bilden können, greifen Mineralöle Beton im allgemeinen nicht an, abgesehen von Phenolen und Kreosoten in Teerölen. Betonbehälter für rohes Erdöl haben sich dementsprechend gut bewährt. Dünnflüssige Mineralöle (Viscosität < 6 Centipoisen), z. B. Benzin, durchdringen jedoch den Beton ziemlich schnell und erfordern besondere Schutzmaßnahmen; analog verhalten sich natürlich schwere Öle, die heiß (dünnflüssig) eingefüllt werden. Eine Durchlässigkeit des Betons für leichte Öle ist, abgesehen von Verlusten, mit Brandgefahr verknüpft.

Auch gegen Mineralöle sind nach Schumann Beton und Mörtel um so widerstandsfähiger, je dichter sie sind.

Für leichte Öle empfiehlt sich neben der Behandlung nach Brandt (Aufbringen von 2 Schichten Fluat, 2 Schichten mit Wasser angerührtem feinem Eisenpulver — „Eironit“ — und Abdeckung mit säurefesten Tonfliesen — Vorsicht bei Auswahl des Ansatz- und Fugenmörtels —) ein Anstrich mit Midosit (s. o.), das sich bestens bewährt hat.

¹ A. Kleinlogel mit F. Hundeshagen u. O. Graf: Einflüsse auf Beton, 3. Aufl., S. 40 f., 142 f., 296 f., 417 f. Berlin: W. Ernst u. Sohn 1930.

² Versuche von Schumann, s. Kleinlogel, l. c., S. 143.

³ Früher Margalit genannt.

E. Bewertung von Bleicherden¹.

(Bearbeitet von G. Meyerheim unter Mitwirkung von C. Walther.)

I. Vorkommen und Zusammensetzung.

Bleicherden, Aluminium- oder Magnesiumhydrosilicate, dienen vermöge ihrer Eigenschaft, Asphaltstoffe, Harze, hochmolekulare und ungesättigte Kohlenwasserstoffe usw. zu adsorbieren, zum Reinigen und Entfärben von Ölen, Fetten, Wachsen u. dgl., s. S. 693. Man gewinnt sie aus natürlich vorkommenden Silicaten, Verwitterungsprodukten von vulkanischen Gesteinen, die sich als Sedimentmassen in oft sehr großen Lagern an verschiedenen Stellen der Erdoberfläche finden. Die älteste bekannte Bleicherde ist die sog. Fuller- oder Walkerde (Walken zum Entfetten von Wolle), die zunächst in England, später vor allem in Florida gefunden wurde. Die englischen und amerikanischen Roherden werden — soweit erforderlich — vortrocknet oder durch Schlämmen von Sand und kleinen Steinen befreit, dann gemahlen und getrocknet². Manche Erden, insbesondere die deutschen, erfordern jedoch eine chemische Vorbehandlung mit Salz- oder Schwefelsäure, durch welche Verunreinigungen entfernt und die Erden „aktiviert“ werden. Bekannte aktivierte Tone sind Clarit, Frankonit, Terrana und Tonsil.

Die in üblicher Weise durchzuführende Gesamtanalyse ergibt einen Anhalt dafür, ob ein Aluminiumhydrosilicat, ein Magnesiumhydrosilicat oder eine chemisch behandelte Erde vorliegt, welche gegenüber den Roherden zumeist geringeren Aluminiumgehalt aufweist. Aktivierte deutsche Bleicherden haben im allgemeinen etwa 72—74% SiO_2 und etwa 12,5—14% Al_2O_3 .

II. Verwendung.

Bei der Verwendung der Bleicherden unterscheidet man zwei grundsätzlich voneinander verschiedene Verfahren, nämlich das Filtrieren durch verhältnismäßig grobkörnige Erde und das in neuerer Zeit bevorzugte Mischen mit fein gemahlener Erde; bei dem letztgenannten Verfahren folgt auf das Mischen immer die Trennung des behandelten Gutes und der Erde durch Filterpressen od. dgl.

III. Prüfverfahren.

1. Physikalische Prüfungen.

Die Teilchengröße der Bleicherden wird in üblicher Weise durch Schütteln einer gewogenen Menge auf Sieben mit bekannter Maschenzahl pro Quadratcentimeter (DIN-Siebsatz, s. Kohlenanalyse) ermittelt. Für grob- und feiner-gemahlene Erde für das Filtrationsverfahren wird bestimmt, welcher Rückstand auf einem 30- bzw. 60-Maschensieb zurückbleibt. Für das Mischverfahren verwendet man Erden, die man mit dem 500-, 1000- und 5000-Maschensieb prüft.

¹ Zusammenfassende Literatur s. O. Kausch: Das Kieselsäure-Gel und die Bleicherden. Berlin: Julius Springer 1927; L. Singer: Anorganische und organische Entfärbungsmittel. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1929.

² Nutting: Econ. Geol. 21, 243 (1926); Science 72, 243 (1930); Ind. engin. Chem., Anal. Ed. 4, 139 (1932).

Schüttgewicht. Die Bleicherdeprobe wird in einen gewogenen 100-ccm-Meßzylinder eingerüttelt, bis er bis zur Eichmarke gefüllt ist und das Volumen bei weiterem Rütteln nicht mehr abnimmt. Das Gewicht der eingefüllten Bleicherde wird, mit 10 multipliziert, als Litergewicht angegeben. Aktivierete Erden haben ein Litergewicht von 0,7—1,2 kg, nicht behandelte Erden von 1,5—1,8.

Das spez. Gew. wird im Pyknometer unter Auffüllung mit dem die Erden gut benetzenden Alkohol von bekannter Dichte bestimmt. Aktivierete Erden haben $d = 1,8$ —2,3, nicht behandelte Erden $d = 2,3$ *.

Wassergehalt wird durch Trocknen bei 105—110° bis zur Gewichtskonstanz und gegebenenfalls durch Erhitzen auf höhere Temperaturen, z. B. 300 und 400° oder höher, ermittelt, da die Bleichwirkung in weitem Maße davon abhängig ist, in welcher Menge adsorbierte Feuchtigkeit vorhanden ist und in welchem Umfange das Konstitutionswasser aus der Bleicherde entfernt worden ist. Die Fullererden zeigen bestes Entfärbungsvermögen im geglühten Zustand, während aktivierete Erden im allgemeinen nicht geglüht werden dürfen.

Die Porosität als Anhaltspunkt für die Oberflächenaktivität der Adsorptionsmittel berechnet man als Verhältnis zwischen wahrem spez. Gew. d und Schüttgewicht s nach der Formel $P = 100(d-s)/s$.

2. Praktische Prüfung.

a) Zur Feststellung des Entfärbungsvermögens der Bleicherden wurden viele Methoden vorgeschlagen, z. B. Bestimmung der Benetzungswärme¹, Verhalten gegenüber Farbstoff- oder Jodlösungen, Ermittlung der hydrolytischen Acidität², d. h. der Fähigkeit der Bleicherden, aus wässrigen Lösungen stark hydrolysierter Salze den basischen Anteil zu adsorbieren, usw.; einwandfreie Ergebnisse werden jedoch immer nur durch praktische Versuche mit dem zu behandelnden Stoff erzielt. Werden die Öle vor der Bleichung raffiniert, so sind die Laugen sehr sorgfältig auszuwaschen und die Öle gut zu trocknen, da schon Spuren zurückgebliebenen Alkalis oder von Feuchtigkeit die Bleichwirkung der Erden stark herabsetzen.

Filtrationsverfahren³. In einen Perkolator werden 65 ccm Bleicherde eingefüllt und dann die zu behandelnde Flüssigkeit hindurchfiltriert, z. B. Spindelöle bei 30—45°, hochviscose Schmieröle bei etwa 90°. Man bestimmt die Zeit, bis der erste Tropfen durchgeseiht ist, und ferner die Zeit und filtrierte Menge, bis das durchgemischte Gesamtfiltrat eine bestimmte Farbe erreicht hat.

Mischverfahren⁴. Das zu behandelnde Gut wird in gewogener Menge in einem Becherglase im Wasser- oder Ölbad auf Versuchstemperatur gebracht (bei Mineralölen auf 90—120°, bei fetten Ölen auf 50—100°) und nach Zugabe der Bleicherde eine bestimmte Zeit (Mineralöle 30, fette Öle 15 min) bei konstanter Temperatur mit einem zweckmäßig durch Elektromotor betriebenen Rührwerk gut durchgerührt. Für leichte Mineralöle verwendet man 1—3% Bleicherde, für Paraffin 2—5%, für schwere Öle 5—10%, für fette Öle 2—5%, bei dunklen Fetten bis zu 10—20%. Das behandelte Gut wird noch warm durch ein Faltenfilter, erforderlichenfalls im Warmwassertrichter, von der Bleicherde abfiltriert oder, wenn angängig, zentrifugiert und dann mit Hilfe eines Colorimeters auf den erzielten Bleicheffekt untersucht. Außer der momentan zu beobachtenden Bleichwirkung ist noch etwaige Nachdunkelung zu berücksichtigen⁵. Zur schnellen Prüfung auf letztere erhitzt man die Raffinate in ganz gefüllten, gut gereinigten 100-ccm-Flaschen mit einem blanken Eisenblech (50 × 20 × 1,5 mm) als Katalysator 10, 20 oder 30 h, je nach der Viscosität, auf 60, 100 oder 120° im Trockenkasten. Nach dem Erkalten prüft man die Farbe im Lovibond-Tintometer (S. 233) oder Dubosq-Colorimeter.

* Eckart u. Wirzmüller: Die Bleicherde, 1929. S. 35.

¹ E. Berl u. K. Andres: Ztschr. physikal. Chem. **122**, 81 (1926); Burstin u. Winkler: Brennstoff-Chem. **10**, 121 (1929).

² H. Utermöhlen: Chem.-Ztg. **55**, 625 (1931).

³ Cupit: Refiner natur. Gasoline Manufacturer **7**, Nr. 4, 69 (1928).

⁴ Eckart u. Wirzmüller: l. c., S. 38.

⁵ W. Schäfer: Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **39**, 179 (1932).

b) Zur Feststellung des Verlustes, der dadurch entsteht, daß die Bleicherde eine gewisse Menge des behandelten Öles so fest adsorbiert, daß es durch den Filterdruck nicht mehr gewonnen werden kann, werden 10 g der Erde mit 100 g Öl in einem Becherglas 15 min auf dem Wasserbad gut durchgerührt. Dann saugt man das Gemisch durch einen Büchner-Trichter mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe oder einer anderen Vakuumpumpe ab und wägt den mit Öl getränkten Kuchen. Nach Heller¹ werden 10 g Erde in einem Extraktionskolben tropfenweise mit dem klaren, schleimfreien Öl so lange getränkt, bis die zusammenbackende Masse an den Wandungen zu schmieren beginnt. Multipliziert man die verbrauchten Kubikzentimeter Öl mit 10 und dem spez. Gew., so erhält man die prozentuale Minimal-Saugfähigkeit.

c) Säuregehalt. Zur Bestimmung des Säuregehaltes der aktivierten Bleicherden werden 50 g der Erde mit 500 ccm destilliertem Wasser 10 min gekocht. Nach Absaugen durch eine Nutsche wird das Filtrat bei Gegenwart von Phenolphthalein oder Lackmus mit 0,1-n Natronlauge titriert. Für Speiseöle sollen nicht mehr als 5 ccm verbraucht werden, Erden bis zu 10 ccm Laugenverbrauch sind noch verwendbar; werden mehr als 15 ccm der Laugen verbraucht, so ist die Erde für die Speiseöl- und Fettindustrie im allgemeinen unbrauchbar. Für Mineralöle und technische Fette darf der Säuregehalt jedoch höher sein².

Danach wird bei Bleicherden für Speiseöle ein Säuregehalt bis zu 0,11 %, ber. als HCl, für Mineralöle ein höherer Säuregehalt zugelassen. Wegen der Möglichkeit des Anfressens von Filtertüchern lassen manche Fabriken aber auch für Mineralölraffination keinen höheren Säuregehalt der aufgeschlossenen Erden als 0,05 %, ber. als HCl zu³.

d) Kalkgehalt. Die aktivierten Erden sollen nicht mit CaCO_3 neutralisiert sein; ein Gehalt von über 1 % bei aktivierten Erden, über 2 % bei Roherden wird beanstandet. Die Bestimmung erfolgt durch Kochen der Erden mit verdünnter Salzsäure, Neutralisieren des Filtrates mit Ammoniak und Fällung mit Ammoniumoxalat in üblicher Weise.

¹ Heller: Allg. Öl- u. Fett-Ztg. **21**, 471 (1924).

² Eckart u. Wirzmüller: l. c., S. 39/40.

³ K. H. Schünemann: Privat-Mitt.

Anhang.

Physikalisch-chemische Tabellen.

I. Tabellen zur Gehaltsbestimmung von Äthylalkohol, Säuren und Laugen.

Tabelle 205. Volumen- und Gewichtsprocente wässerigen Äthylalkohols¹.

(Vol.-% bei 60° F = 15,56° C.)

Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%	Vol.-%	Gew.-%
0	0,00								
1	0,81	21	17,10	41	34,26	61	53,15	81	74,68
2	1,62	22	17,94	42	35,16	62	54,16	82	75,85
3	2,42	23	18,78	43	36,05	63	55,17	83	77,03
4	3,22	24	19,61	44	36,95	64	56,19	84	78,22
5	4,02	25	20,45	45	37,86	65	57,21	85	79,43
6	4,83	26	21,29	46	38,77	66	58,24	86	80,65
7	5,63	27	22,13	47	39,69	67	59,28	87	81,88
8	6,44	28	22,98	48	40,61	68	60,32	88	83,13
9	7,25	29	23,83	49	41,54	69	61,37	89	84,39
10	8,06	30	24,69	50	42,48	70	62,43	90	85,67
11	8,87	31	25,54	51	43,42	71	63,50	91	86,97
12	9,68	32	26,40	52	44,37	72	64,58	92	88,30
13	10,49	33	27,26	53	45,32	73	65,67	93	89,65
14	11,31	34	28,12	54	46,28	74	66,76	94	91,02
15	12,13	35	28,98	55	47,24	75	67,86	95	92,42
16	12,95	36	29,86	56	48,21	76	68,97	96	93,85
17	13,78	37	30,73	57	49,18	77	70,09	97	95,31
18	14,61	38	31,61	58	50,16	78	71,22	98	96,82
19	15,44	39	32,49	59	51,15	79	72,37	99	98,38
20	16,27	40	33,37	60	52,15	80	73,52	100	100,00

Tabelle 206. Spez. Gew. (d_{15}) von Äthylalkohol-Wassermischungen nach Gewichtsprozenten².

Gramm Substanz in 100 g Lösung. Nach Mendelejeff, berechnet von der Kaiserl. Normal-Eichungskommission.

Gew.-%	d_{15} g/ccm	Gew.-%	d_{15} g/ccm	Gew.-%	d_{15} g/ccm	Gew.-%	d_{15} g/ccm	Gew.-%	d_{15} g/ccm
1	0,99725	7	0,98726	13	0,97925	19	0,97203	25	0,96429
2	0,99544	8	0,98581	14	0,97803	20	0,97080	26	0,96290
3	0,99368	9	0,98443	15	0,97683	21	0,96956	27	0,96145
4	0,99198	10	0,98308	16	0,97563	22	0,96829	28	0,95997
5	0,99034	11	0,98177	17	0,97443	23	0,96699	29	0,95844
6	0,98877	12	0,98050	18	0,97324	24	0,96566	30	0,95687

¹ Landolt-Börnstein, S. 457.

² Landolt-Börnstein, S. 449.

Fortsetzung der Tabelle 206, S. 980.

Gew.-%	d_{15}^0 g/ccm	Gew.-%	d_{15}^0 g/ccm	Gew.-%	d_{15}^0 g/ccm	Gew.-%	d_{15}^0 g/ccm	Gew.-%	d_{15}^0 g/ccm
31	0,95525	45	0,92866	59	0,89756	73	0,86475	87	0,83019
32	0,95360	46	0,92654	60	0,89526	74	0,86235	88	0,82760
33	0,95190	47	0,92439	61	0,89296	75	0,85995	89	0,82497
34	0,95016	48	0,92223	62	0,89064	76	0,85754	90	0,82233
35	0,94838	49	0,92005	63	0,88832	77	0,85512	91	0,81965
36	0,94656	50	0,91785	64	0,88599	78	0,85268	92	0,81692
37	0,94470	51	0,91565	65	0,88366	79	0,85024	93	0,81417
38	0,94281	52	0,91342	66	0,88132	80	0,84779	94	0,81137
39	0,94087	53	0,91118	67	0,87898	81	0,84533	95	0,80853
40	0,93891	54	0,90893	68	0,87662	82	0,84285	96	0,80564
41	0,93692	55	0,90667	69	0,87426	83	0,84035	97	0,80269
42	0,93489	56	0,90441	70	0,87189	84	0,83784	98	0,79971
43	0,93284	57	0,90214	71	0,86952	85	0,83532	99	0,79666
44	0,93076	58	0,89985	72	0,86714	86	0,83277	100	0,79356

Tabelle 207. Ausdehnung von Äthylalkohol-Wassermischungen¹.

Gew.-%	d_{15}^0	d_{15}^{10}	d_{15}^{15}	d_{15}^{20}	d_{15}^{30}
0	1,00072	1,00058	1,00000	0,99912	0,99663
1	0,99875	0,99866	0,99812	0,99724	0,99481
2	0,99690	0,99682	0,99630	0,99543	0,99302
3	0,99514	0,99507	0,99454	0,99367	0,99128
4	0,99350	0,99340	0,99284	0,99198	0,98957
5	0,99196	0,99179	0,99120	0,99034	0,98789
10	0,98558	0,98478	0,98393	0,98283	0,97994
15	0,98074	0,97896	0,97768	0,97618	0,97249
20	0,97638	0,97346	0,97164	0,96962	0,96500
25	0,97158	0,96749	0,96513	0,96255	0,95697
30	0,96572	0,96054	0,95770	0,95464	0,94822
35	0,95848	0,95243	0,94920	0,94579	0,93871
40	0,94999	0,94324	0,93973	0,93605	0,92851
45	0,94044	0,93319	0,92947	0,92565	0,91783
50	0,93009	0,92254	0,91865	0,91473	0,90670
55	0,91916	0,91145	0,90746	0,90344	0,89524
60	0,90794	0,90007	0,89604	0,89193	0,88355
65	0,89659	0,88853	0,88443	0,88023	0,87168
70	0,88504	0,87685	0,87265	0,86838	0,85967
75	0,87326	0,86497	0,86070	0,85637	0,84751
80	0,86119	0,85285	0,84852	0,84413	0,83517
85	0,84879	0,84039	0,83604	0,83164	0,82263
90	0,83579	0,82737	0,82304	0,81867	0,80972
95	0,82185	0,81349	0,80923	0,80494	0,79619
96	0,81892	0,81058	0,80634	0,80207	0,79338
97	0,81594	0,80762	0,80339	0,79914	0,79052
98	0,81291	0,80460	0,80040	0,79617	0,78762
99	0,80982	0,80153	0,79735	0,79315	0,78468
100	0,80667	0,79840	0,79425	0,79008	0,78169

¹ Landolt-Börnstein, S. 450. Die spez. Gew. sind in dieser Tabelle auf Wasser von 15° bezogen; zur Umrechnung auf g/ccm sind sie mit 0,999126 zu multiplizieren.

Tabelle 208. Wässerige Salzsäure¹.

d_{15} g/cm	Grad Baumé (15°)	100 g ent- halten g HCl	1 l ent- hält g HCl	d_{15} g/ccm	Grad Baumé (15°)	100 g ent- halten g HCl	1 l ent- hält g HCl
1,000	0,0	0,16	1,6	1,115	14,9	22,86	255
1,005	0,7	1,15	12	1,120	15,4	23,82	267
1,010	1,4	2,14	22	1,125	16,0	24,78	278
1,015	2,1	3,12	32	1,130	16,5	25,75	291
1,020	2,7	4,13	42	1,135	17,1	26,70	303
1,025	3,4	5,15	53	1,140	17,7	27,66	315
1,030	4,1	6,15	64	1,1425	18,0	28,14	322
1,035	4,7	7,15	74	1,145	18,3	28,61	328
1,040	5,4	8,16	85	1,150	18,8	29,57	340
1,045	6,0	9,16	96	1,152	19,0	29,95	345
1,050	6,7	10,17	107	1,155	19,3	30,55	353
1,055	7,4	11,18	118	1,160	19,8	31,52	366
1,060	8,0	12,19	129	1,163	20,0	32,10	373
1,065	8,7	13,19	141	1,165	20,3	32,49	379
1,070	9,4	14,17	152	1,170	20,9	33,46	392
1,075	10,0	15,16	163	1,171	21,0	33,65	394
1,080	10,6	16,15	174	1,175	21,4	34,42	404
1,085	11,2	17,13	186	1,180	22,0	35,39	418
1,090	11,9	18,11	197	1,185	22,5	36,31	430
1,095	12,4	19,06	209	1,190	23,0	37,23	443
1,100	13,0	20,01	220	1,195	23,5	38,16	456
1,105	13,6	20,97	232	1,200	24,0	39,11	469
1,110	14,2	21,92	243				

Tabelle 209. Schwefelsäure².

d_{15} g/ccm	° Baumé	100 g enthalten g H ₂ SO ₄	1 l enthält g H ₂ SO ₄	Normalität bei 15°	d_{15} g/ccm	° Baumé	100 g enthalten g H ₂ SO ₄	1 l enthält g H ₂ SO ₄	Normalität bei 15°
0,9991	0,0	0	0,00	0,000	1,1120	14,7	16	177,92	3,628
1,0061	1,0	1	10,06	0,205	1,1195	15,5	17	190,32	3,881
1,0129	2,0	2	20,26	0,413	1,1270	16,3	18	202,86	4,137
1,0197	3,0	3	30,59	0,624	1,1347	17,2	19	215,59	4,396
1,0264	3,8	4	41,06	0,837	1,1424	18,0	20	228,48	4,659
1,0332	4,7	5	51,66	1,053					
					1,1501	18,9	21	241,52	4,925
1,0400	5,7	6	62,40	1,272	1,1579	19,8	22	254,74	5,194
1,0469	6,6	7	73,28	1,494	1,1657	20,6	23	268,11	5,467
1,0539	7,5	8	84,31	1,719	1,1736	21,5	24	281,66	5,744
1,0610	8,4	9	95,49	1,947	1,1816	22,3	25	295,40	6,024
1,0681	9,3	10	106,81	2,178					
					1,1896	23,1	26	309,30	6,307
1,0753	10,2	11	118,28	2,412	1,1976	23,9	27	323,35	6,594
1,0825	11,1	12	129,90	2,649	1,2057	24,7	28	337,60	6,884
1,0898	12,0	13	141,67	2,889	1,2138	25,5	29	352,00	7,178
1,0971	12,9	14	153,59	3,132	1,2220	26,3	30	366,60	7,476
1,1045	13,8	15	165,68	3,378					

¹ Lunge u. Marchlewski: Ztschr. angew. Chem. 4, 133 (1891).² Nach Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. 1, S. 397—398.

Fortsetzung der Tabelle 209, S. 982.

d_{15} g/ccm	° Baumé	100 g enthalten g H_2SO_4	1 l enthält g H_2SO_4	Normalität bei 15°	d_{15} g/ccm	° Baumé	100 g enthalten g H_2SO_4	1 l enthält g H_2SO_4	Normalität bei 15°
1,2302	27,1	31	381,36	7,777	1,5691	52,4	66	1035,6	21,117
1,2385	27,9	32	396,32	8,082	1,5805	53,1	67	1058,9	21,593
1,2468	28,7	33	411,44	8,390	1,5919	53,7	68	1082,5	22,075
1,2552	29,5	34	426,77	8,702	1,6035	54,4	69	1106,4	22,562
1,2636	30,2	35	442,26	9,018	1,6151	55,0	70	1130,6	23,054
1,2720	30,9	36	457,92	9,338	1,6268	55,7	71	1155,0	23,553
1,2806	31,7	37	473,82	9,662	1,6385	56,3	72	1179,7	24,057
1,2891	32,5	38	489,86	9,989	1,6503	56,9	73	1204,7	24,567
1,2978	33,2	39	506,14	10,322	1,6622	57,5	74	1230,0	25,082
1,3065	34,0	40	522,60	10,657	1,6740	58,2	75	1255,5	25,602
1,3153	34,7	41	539,27	10,997	1,6858	58,8	76	1281,2	26,126
1,3242	35,4	42	556,16	11,341	1,6976	59,4	77	1307,2	26,655
1,3332	36,2	43	573,28	11,690	1,7093	60,0	78	1333,3	27,188
1,3423	36,9	44	590,61	12,043	1,7209	60,5	79	1359,5	27,724
1,3514	37,6	45	608,13	12,401	1,7324	61,1	80	1385,9	28,261
1,3607	38,4	46	625,92	12,764	1,7435	61,6	81	1412,2	28,799
1,3701	39,1	47	643,95	13,131	1,7544	62,1	82	1438,6	29,336
1,3796	39,8	48	662,21	13,504	1,7649	62,6	83	1464,9	29,871
1,3893	40,5	49	680,76	13,881	1,7748	63,1	84	1490,8	30,401
1,3990	41,2	50	699,50	14,264	1,7841	63,5	85	1516,5	30,924
1,4088	42,0	51	718,49	14,652	1,7927	63,9	86	1541,7	31,438
1,4188	42,7	52	737,78	15,045	1,8006	64,2	87	1566,5	31,943
1,4289	43,4	53	757,32	15,443	1,8077	64,5	88	1590,8	32,438
1,4391	44,1	54	777,11	15,846	1,8141	64,8	89	1614,6	32,922
1,4494	44,8	55	797,17	16,255	1,8198	65,1	90	1637,8	33,397
1,4598	45,5	56	817,49	16,670	1,8248	65,3	91	1660,6	33,862
1,4703	46,2	57	838,07	17,090	1,8293	65,5	92	1683,0	34,318
1,4809	46,9	58	858,92	17,515	1,8331	65,7	93	1704,8	34,764
1,4916	47,6	59	880,04	17,946	1,8363	65,8	94	1726,1	35,199
1,5024	48,3	60	901,44	18,382	1,8388	65,9	95	1746,9	35,622
1,5133	49,0	61	923,11	18,824	1,8406	66,0	96	1767,0	36,030
1,5243	49,7	62	945,07	19,272	1,8414	66,0	97	1786,2	36,421
1,5354	50,4	63	967,30	19,725	1,8411	66,0	98	1804,3	36,791
1,5465	51,1	64	989,76	20,183	1,8393	65,9	99	1820,9	37,132
1,5578	51,8	65	1012,5	20,647					

 Tabelle 210. Rauchende Schwefelsäure (nach Knietseh)¹.

% SO_2	0	10	20	30	40	50
d_{15} g/ccm	1,847	1,885	1,917	1,954	1,976	2,006
% SO_2	60	70	80	90	100	
d_{15} g/ccm	2,017	2,015	2,005	1,987	1,981	

¹ Nach Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., Bd. 1, S. 399.

Tabelle 211. Wässrige Kalilauge und Natronlauge (nach Lunge).

d_{15} g/ccm	° Baumé (15°)	100 g enthalten g		1 l enthält g		d_{15} g/ccm	° Baumé (15°)	100 g enthalten g		1 l enthält g	
		KOH	NaOH	KOH	NaOH			KOH	NaOH	KOH	NaOH
1,006	1	0,9	0,59	9	6,0	1,250	29	27,0	22,50	338	281,7
1,013	2	1,7	1,20	17	12,0	1,261	30	28,0	23,50	353	296,8
1,020	3	2,6	1,85	26	18,9	1,273	31	28,9	24,48	368	311,9
1,028	4	3,5	2,50	36	25,7	1,284	32	29,8	25,50	385	327,7
1,035	5	4,5	3,15	46	32,6	1,295	33	30,7	26,58	398	344,7
1,042	6	5,6	3,79	58	39,6	1,307	34	31,8	27,65	416	361,7
1,050	7	6,4	4,50	67	47,3	1,319	35	32,7	28,83	432	380,6
1,058	8	7,4	5,20	78	55,0	1,331	36	33,7	30,00	449	399,6
1,066	9	8,2	5,86	88	62,5	1,344	37	34,9	31,20	469	419,6
1,074	10	9,2	6,58	99	70,7	1,356	38	35,9	32,50	487	441,0
1,082	11	10,1	7,30	109	79,1	1,369	39	36,9	33,73	506	462,1
1,090	12	10,9	8,07	119	88,0	1,382	40	37,8	35,00	522	484,1
1,098	13	12,0	8,78	132	96,6	1,396	41	38,9	36,36	543	507,9
1,106	14	12,9	9,50	143	105,3	1,409	42	39,9	37,65	563	530,9
1,115	15	13,8	10,30	153	114,9	1,423	43	40,9	39,06	582	556,2
1,124	16	14,8	11,06	167	124,4	1,437	44	42,1	40,47	605	582,0
1,133	17	15,7	11,90	178	134,9	1,452	45	43,4	42,02	631	610,6
1,142	18	16,5	12,69	188	145,0	1,467	46	44,6	43,58	655	639,8
1,151	19	17,6	13,50	203	155,5	1,482	47	45,8	45,16	679	669,7
1,160	20	18,6	14,35	216	166,7	1,497	48	47,1	46,73	706	700,0
1,169	21	19,5	15,15	228	177,4	1,513	49	48,3	48,41	731	732,9
1,179	22	20,5	16,00	242	188,8	1,529	50	49,4	50,10	756	766,5
1,189	23	21,4	16,91	255	201,2	1,545	51	50,6	—	779	—
1,199	24	22,4	17,81	269	213,7	1,562	52	51,9	—	811	—
1,209	25	23,3	18,71	282	226,4	1,579	53	53,2	—	840	—
1,219	26	24,2	19,65	295	239,7	1,597	54	54,5	—	870	—
1,229	27	25,1	20,60	309	253,6	1,615	55	55,9	—	902	—
1,240	28	26,1	21,55	324	267,4	1,633	56	57,5	—	940	—

II. Viscositäten von Eichflüssigkeiten¹.

Tabelle 212. Viscosität von Wasser in Centipoisen.

t °C	η cp	t °C	η cp	t °C	η cp
0	1,7887	35	0,7205	70	0,4062
5	1,5155	40	0,6533	75	0,3794
10	1,3061	45	0,5958	80	0,3556
15	1,1406	50	0,5497	85	0,3341
20	1,0046	55	0,5072	90	0,3146
25	0,8941	60	0,4701	95	0,2981
30	0,8019	65	0,4359	100	0,2821

¹ Zahlenwerte gemäß International Critical Tables, Bd. 5, entnommen aus Standardmethode Nr. 188 — 1929 der British Engineering Standards Association, die Werte für Wasser nach Bingham und Jackson, vgl. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Erg.-Bd. 1, S. 83. Berlin 1927.

Tabelle 213. Viscosität von Anilin in Centipoi

t °C	0	5	10	15	20	25	30	35	40
η cp	10,2	8,06	6,50	5,31	4,40	3,71	3,16	2,71	2,37

Tabelle 214. Spez. Gew. und Viscosität von annähernd 40%iger Rohrzuckerlösung bei 25°.

d_{25} g/ccm	η cp	d_{25} g/ccm	η cp	d_{25} g/ccm	η cp
1,17315	5,094	1,17400	5,158	1,17485	5,223
1,17320	5,098	1,17405	5,162	1,17490	5,227
1,17325	5,102	1,17410	5,166	1,17495	5,231
1,17330	5,105	1,17415	5,169	1,17500	5,235
1,17335	5,109	1,17420	5,173	1,17505	5,238
1,17340	5,113	1,17425	5,177	1,17510	5,242
1,17345	5,116	1,17430	5,181	1,17515	5,246
1,17350	5,120	1,17435	5,185	1,17520	5,250
1,17355	5,124	1,17440	5,188	1,17525	5,254
1,17360	5,128	1,17445	5,192	1,17530	5,258
1,17365	5,131	1,17450	5,196	1,17535	5,262
1,17370	5,135	1,17455	5,200	1,17540	5,266
1,17375	5,139	1,17460	5,204	1,17545	5,270
1,17380	5,143	1,17465	5,207	1,17550	5,274
1,17385	5,147	1,17470	5,211	1,17555	5,277
1,17390	5,150	1,17475	5,215	1,17560	5,281
1,17395	5,154	1,17480	5,219	1,17565	5,285

Tabelle 215. Spez. Gew. und Viscosität von annähernd 60%iger Rohrzuckerlösung bei 25°.

d_{25} g/ccm	η cp	d_{25} g/ccm	η cp	d_{25} g/ccm	η cp	d_{25} g/ccm	η cp
1,28275	42,56	1,28340	43,25	1,28405	43,95	1,28470	44,67
1,28280	42,61	1,28345	43,30	1,28410	44,00	1,28475	44,73
1,28285	42,66	1,28350	43,35	1,28415	44,06	1,28480	44,78
1,28290	42,71	1,28355	43,41	1,28420	44,11	1,28485	44,84
1,28295	42,77	1,28360	43,46	1,28425	44,17	1,28490	44,89
1,28300	42,82	1,28365	43,52	1,28430	44,22	1,28495	44,95
1,28305	42,87	1,28370	43,57	1,28435	44,28	1,28500	45,01
1,28310	42,92	1,28375	43,63	1,28440	44,33	1,28505	45,07
1,28315	42,98	1,28380	43,68	1,28445	44,39	1,28510	45,12
1,28320	43,03	1,28385	43,74	1,28450	44,45	1,28515	45,18
1,28325	43,09	1,28390	43,79	1,28455	44,51	1,28520	45,23
1,28330	43,14	1,28395	43,84	1,28460	44,56	1,28525	45,29
1,28335	43,20	1,28400	43,89	1,28465	44,62		

Bemerkung zu Tabelle 214 und 215.

Die Zuckerlösungen sind wie folgt herzustellen: Man löst 40 (bzw. 60) g reinen, trockenen Rohrzucker in 60 (bzw. 40) g warmem destillierten Wasser, filtriert die

Lösung und bestimmt das spez. Gew. des klaren Filtrats im Pyknometer bei genau 25°, und zwar unter Berechnung als wahre Gramm/Kubikzentimeter im luftleeren Raum. Zu dieser Berechnung dient folgende Formel:

$$d_{25} = d_w \cdot \frac{W}{w} \cdot \frac{1 + \delta_1 (W/w - 1/B)}{1 + \delta_2 (1 - 1/B)}.$$

In dieser Formel bedeuten:

d_w = Dichte des Wassers bei 25° (0,997071 g/ccm im Vakuum),

W = scheinbares Gewicht (in Luft) der Wasserfüllung des Pyknometers bei 25°,

w = scheinbares Gewicht der Zuckerlösung im Pyknometer bei 25°,

δ_1 = Dichte der Luft bei der Bestimmung von w ,

δ_2 = Dichte der Luft bei der Bestimmung von W ,

B = Dichte der Gewichte.

Nachtrag zu S. 632 und 961, betr. Lanocerinsäure.

Bei neueren, zur Zeit (1933) noch im Gang befindlichen Versuchen im Laboratorium des Verfassers gelang es bisher nicht, aus dem von Dr. I. Lifschütz gesandten rohen Kalisalz der Lanocerinsäure eine der Formel $C_{30}H_{60}O_4$ entsprechende freie Säure abzuscheiden. Die gemäß der Vorschrift auf S. 963 abgeschiedene Säure schmolz nach wiederholter Umkrystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff, Extraktion mit Äther und Aceton und weiterer Krystallisation aus Cyclohexan konstant bei 106–107° (also 2° höher, als S. 632 angegeben); die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmten aber weder zur Formel der freien Dioxysäure $C_{30}H_{60}O_4$ noch zu derjenigen des sog. „sauren“ Anhydrids $C_{30}H_{58}O_3$, sondern vielmehr genau zu derjenigen einer Monooxysäure $C_{30}H_{60}O_3$. Das neutrale Lacton (Schmp. 86° bzw. nach Grassow 88°) der Lanocerinsäure, welches nach den Literaturangaben so überaus leicht entstehen soll, konnte aus der gereinigten Säure weder beim Erhitzen im Hochvakuum bis 300° noch beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure erhalten werden. Bei der Behandlung des Silbersalzes der Säure mit Methyljodid in Tetrachlorkohlenstoff entstand als Hauptprodukt nicht der von Grassow beschriebene Methylester vom Schmp. 78,5–80°, sondern ein bei 88–89° schmelzender Körper, dessen Elementaranalyse nicht der Formel $C_{31}H_{62}O_4$ (entspr. Grassow), sondern der Formel $C_{31}H_{62}O_3$ entsprach. Nach Lifschütz (Privatmitt.) sind diese Widersprüche vielleicht dadurch zu erklären, daß die richtige Lanocerinsäure sehr leicht veränderlich ist; hierüber dürfte die Fortsetzung der Versuche Klarheit bringen.

Sachverzeichnis.

- Abbesche Dispersionszahl 738, 751.
 Abbesches Refraktometer 88.
 Abdampfprobe 220.
 Abel-Penskyscher Petroleumprober 57.
 Abfallfette 944, 945.
 Abfallharze 431f.
 Abfall-Laugen 433f.
 Abfallprodukte der Erdölverarbeitung 429f.
 Abfallsäuren 432, 433.
 Abietinol 612.
 Abietinsäure 594, s. auch Harz, Kolophonium.
 — Chemischer Charakter 611, 612, 613, 614.
 — Jodzahl 766.
 Ablaufprobe für Heiwalzenfette 382.
 Abölen 929, 930.
 Abrahams Konsistenzmesser 413.
 Abrichten von Seife 856.
 Abschrecken von Stahl 396.
 Absetztee 593, 595.
 Absitzwachs 305.
 Absichtgenerator 545.
 Abwsserfett 696.
 Accisemethode zur Asphaltbestimmung 169.
 Acenaphthen 567, 568.
 Acetaldehyd 513, 519, 659, 683, 684, 685.
 Acetin s. Triacetin.
 Acetinverfahren zur Glycorinbestimmung 841, 842.
 Acetoin 685.
 Aceton 509, 513, 519, 551, 552, 593, 597, 598, 652.
 — in Benzin, Nachweis 206.
 — in Braunkohlenteer 497, 499, 534.
 — Brechungsexponent 190.
 — Explosionsgrenzen 201.
 — in Lacken 918, 921.
 — Zündpunkt 201.
 Acetonglycerin 721.
 Acetonylacetone 497.
 Acetophenon 498, 501.
 Acetophenon-phenylhydrazon 501.
 Acetothinon 505.
 Acetylbuttersure 519.
 Acetylen 521.
 — Explosionsgrenzen 201.
 Acetylenbindung, Refraktationsquivalent 87.
 Acetylentetrachlorid 118, 785.
 Acetylhydroperoxyd (Peressigsäure) 516.
 Acetylzahl 780f.
 — Bestimmung 782, 783, 784, 785.
 — von Braunkohlenteerölen 341.
 — verschiedener Hydroxylverbindungen 781.
 Acheson-Graphit 377, 394.
 Achsenfett 381.
 Achsenöle, Lieferbedingungen 343, 350, 352, 357, 358.
 Acid sludge 432.
 Acidifikations-Rohglycerin, Eigenschaften 837.
 — Verfahren 830.
 Acidifikationswsser 835.
 Acridin 559, 568.
 Acrolein 734, 939.
 — probe 724.
 Acylol 685, 717.
 Acylwanderung 648.
 Adeps lanae 960, s. auch Lanolin, Wollfett.
 — suillus s. Schweinefett.
 Aderwachs 468.
 Adhäsionsfett 380.
 Adipindialdehyd 519.
 Adipinsäure 705.
 — hexylester, als Weichmacher 918.
 Adsorptionskraft von Seifen 866.
 — verdrängung 866.
 Äquivalentgewicht 98.
 quivalentleitvermgen 93.
 quivalentleitvermgen von Seifenlösungen 862, 863.
 Äthan 131, 560.
 thanolquecksilbersalze 513.
 thenquecksilbersalze 513.
 Äther s. thylther.
 therische Öle 121, 876, 887.
 thersauerstoff, Refraktationsquivalent 87.
 therzahl s. Esterzahl.
 thricin 939.
 thylther, Brechungsexponent 190.
 — Elektrisches Leitvermögen 96.
 — Explosionsgrenzen 201.
 — Nachweis in Benzin 208.
 — Oberflächenspannung 39, 407.
 — Quecksilbersalze 513.
 — Zündpunkt 201.
 Äthylalkohol 743, 771, 980, 981.
 — absoluter, Verdunstungszeit 191.
 — Ausdehnung 981.
 — in Bohrölen 401.
 — Brechungsexponent 190.
 — Explosionsgrenzen 201.
 — Flammpunkt 71, 200.
 — Gehaltsbestimmung 980, 981.
 — Heizwert 180.
 — Kompressionsfestigkeit 181.
 — Nachweis 207, 718.
 — Oberflächenspannung 39, 193.
 — in Seifen 870, 880.
 — Spez. Gew. 980, 981.
 — in Spritlacken 921.
 — Verdampfungswärme 180.
 — Zündpunkt 71, 201.
 thylbenzol 134.
 Äthylen 201, 520.

Sachverzeichnis.

- Äthylendiamin in Seifen 859.
 Äthylenglykol s. Glykol.
 Äthylenoxyd 720.
 Äthylester von Fettsäuren s. Fettsäureäthylester.
 Äthylesterzahl 763.
 Äthyl-isopropyl-phenanthren 612.
 Äthylphenol 492, 494.
 — Arylglykolsäure 493.
 — Phenylurethan 491.
 — Sulfosäure 494.
 Äthyl-propyl-benzol 523.
 Ätzalkali s. Alkali, freies.
 Affinitätskonstante von Fettsäuren 752.
 Air-lift-Verfahren 128.
 Aktivität, optische s. Optische Aktivität.
 Alabasterseife 856.
 Alapurin 960.
 Alaunschiefer 544.
 Albertit 442, 451.
 Albertol 590, 591.
 Albumin, Nachweis 895.
 Aldehyde 497.
 — Bedeutung für die Fettbildung 683f.
 — Kondensationscharze 926.
 — Reaktionen 657f.
 Aldol-Kondensation 683.
 Alepposäure 611.
 Aleuritinsäure 800.
 Aleuritinsäure 924.
 Algenwachs 148.
 Alival 721.
 Alkali, freies, Bestimmung 110, 879, 880.
 — — in Glycerin 847.
 — — Nachweis 109, 879.
 — — in Seifen 856, 861, 867, 868, 873, 878.
 — kohlen-saures 880.
 — saures, fettsaures 876.
 Alkalichloride, Aussalzungswirkung 861.
 Alkalien, spez. Gew. und %-Gehalt 984.
 Alkalität, aktuelle 878.
 Alkaliseifen s. Seifen.
 Alkaloide 726.
 Alkohol s. Äthylalkohol.
 Alkohole, Acetylzahlen 781.
 — aliphatische 633, 634.
 — Bestimmung 502, 503, 780f.
 — in Bienenwachs 958, 959.
 Alkohole im Braunkohlenteer 502f.
 — cyclische 577, 578, 635, 636, 637.
 — in Fetten 633f., 781.
 — höhere 634, 946, 947, 948, 951, 953, 956, 958, 959, 961.
 — — Herstellung aus Fetten und Fettsäuren 717, 822, 948.
 — — im Montanwachs 970.
 — — in Seifen 873.
 — — Sulfonierungsprodukte 900, 902, 904.
 — — — Analyse 908.
 — — Trennung von Kohlenwasserstoffen 115, 958, 959.
 — — ungesättigte 634, 948.
 — Hydroxylzahlen 781.
 Alkoholschwimmethode 4, 6.
 Alkoholyse von Fetten 648.
 — von Seifenlösungen 865.
 Alkylierung von Phenolen 495.
 Alkylmalonester 718.
 Allophansäureester von Phenolen 490.
 Alterung von Schmierölen 321f.
 — von Transformatorenölen 268f.
 Aluminium, harzsaures 894.
 — Säurebeständigkeit 334.
 Aluminiumfette 380.
 Aluminiumhydro-silicat 977.
 Aluminiumoxyd bei der Fethärtung 823.
 Ambra in Seifen 887.
 Ameisensäure 600, 620, 621, 683, 797, 801, 814, 934, 956.
 American Melting Point 296.
 Amerikanische Kerze 237.
 Amerikanisches Erdöl 73, 129, 130, 131, 136, 137, 188f.
 Amine 486, 554, 693.
 Aminogruppen, Einfluß auf Viscosität 12.
 Ammoniak, Bestimmung 401, 486, 882.
 Ammoniak in Bohrölen 401.
 — Explosionsgrenzen 201.
 — im Schwelwasser 534.
 — im Torfteer 552.
 — in Zellstoffteer 598.
 — Zündpunkt 201.
 Ammoniakpunkt 210.
 Ammoniakwasser 556.
 Ammonium sulfoichthyolicum 547.
 Ammoniumsalze in Seifen 882.
 Ammoniumseifen 336, 401, 862.
 Amylacetat 817, 918.
 Amyl-äthylketon 498, 501.
 Amylalkohol 432, 756, 865.
 Amylen 530.
 Amylnitrit 604.
 Angriffsvermögen von Ölen 334, 335, 336, 976.
 Anhydride s. Fettsäureanhydride.
 Anilin im animalischen Teer 598.
 — als Antiklopfmittel 216.
 — im Braunkohlenteer 487, 488.
 — Brechungs-exponent 190.
 — Lösungsvermögen für Fette 742.
 — — für Pech und Asphalt 407, 563.
 — Oberflächen-spannung 39, 407.
 — in Seifen 859.
 — Viscosität 985.
 Anilinbenzol 557.
 Anilingelb 815.
 Anilin-punkt 210, 211.
 — Einfluß von Schwefelverbindungen 527.
 Animalischer Teer 598.
 Annattofarbstoff 725.
 Anstrich-Desinfektionsöle 579.
 Anthracen 179, 552, 554, 556, 558, 559, 564, 572, 584.
 — Bestimmung 564, 568, 569.
 — hydriertes 579.
 Anthracenöl 556, 557, 558, 564, 568, 579, 581.
 — Anthracengehalt 568, 569.
 — Carbazolgehalt 569, 570.
 — Elektrisches Leitvermögen 96.

- Anthracenöl, Methylanthracengehalt 571.
 — Paraffingehalt 571.
 — Phenanthrengelhalt 570.
 Anthracenölteer 584.
 Anthrachinon 424, 568, 569.
 Anthrahydrochinon 569.
 Anthryldithiochlorid 520.
 Antikatalysatoren 179, 220, 264, 898.
 Antiklopfmittel 181, 184, 215.
 Antioxydationsmittel 179.
 Anziehen (Trocknungsprüfung) 911.
 A.P.L.-Grade 2, 189.
 Appalachisches Erdöl 139.
 Appreturöl 901.
 Aprikosenkernöl 792.
 Aquadag 394.
 Arachidonsäure 630.
 Arachinsäure (n-Eikosansäure) 135, 595, **622**, 684, 706, 791, 793, 795, 797, 876, 953.
 — Abscheidung 733.
 — Eigenschaften 620, 621.
 — Gitterkonstante 618.
 — Synthese 717, 719.
 Arachisöl s. Erdnußöl.
 Aräometer 5, 6.
 Aral 179, 222.
 Argentinisches Erdöl 129, 140.
 Aromastoffe in Fetten 641, 811, 817.
 Aromatische Kohlenwasserstoffe s. auch Benzolkohlenwasserstoffe.
 — — in Benzin 208f.
 — — Bestimmung 174, 208, 209, 210, 211, 522, 605.
 — — in Braunkohlenteer 521, 522, 523.
 — — Dimethylsulfatprobe 209.
 — — in Erdöl 129, 134, 137, 140, 142, 144, 173, 174.
 — — Klopffestigkeit 182.
 — — Pikrinsäureverbindungen 522.
 — — in Terpentinöl 605.
 — — Methannaphthenerdöle 137.
 — — Naphthenerdöle 137.
 Arsen in gehärteten Fetten 826.
 — in Glycerin 850.
 Arylglykolsäuren 493.
 Aschengehalt, Bestimmung 120, 390, 848.
 Ascorbinsäure 677.
 Asea-Methode 274.
 Asellinsäure 631.
 Aspergillus niger 652.
 Asphalt s. auch Erdölrückstände, Hartasphalt, Naturasphalt.
 — in Cumaronharz 589.
 — in Erdöl 135, 164.
 — geblasener 403.
 — in Mineralschmieröl 341.
 — in Steinkohlenteerpech 424, 558.
 Asphaltbasische Öle 165.
 Asphaltbestimmung 165f.
 Asphaltbeton 461.
 Asphaltbitumen, Elementaranalyse 452, 453.
 — Deutsche Normen 459, 460.
 Asphaltemulsionen 284, 445.
 — Anforderungen und Prüfungen 464, 465, 466.
 Asphaltene 135, 141, 164, 331, 404, 406, 407, s. auch Hartasphalt.
 — Bestimmung 166, 167.
 Asphaltgestein 442, 444.
 — Unterscheidung von bituminösem Schiefer 546.
 Asphaltgoudron 461.
 Asphaltharze 164, 406.
 Asphaltische Pyrobitumina 442, 451.
 Asphaltite 428, 442, 446, 451.
 Asphaltkalk 442.
 Asphaltkitt 915, 917.
 Asphaltlack 918, 975.
 Asphaltmastix 445, 462.
 Asphaltmaterialien, Normen 459f.
 Asphalt-Mischmakadam 461.
 Asphaltogensäuren (Asphaltsäuren) 359, **426**, 427, 452.
 Asphaltreaktion auf Benzolkohlenwasserstoffe 207.
 Asphalt sand 442.
 Asphalt-Tränkmakadam 461.
 Astatki 250.
 A.S.T.M.-Paraffin Wax Melting Point 296.
 Atomrefraktionen 87.
 Atomwärme 74.
 Ausdehnungskoeffizient 6, 7.
 — von Fetten und Wachsen 745.
 Aussalzen der Seifen 854, 855, 861.
 Ausstechen 855.
 Autogetriebefett 380, 381, 388, 389.
 Autoklavenfett 379.
 Autoklaven-glycerin 837.
 — glycerinwässer 835.
 — spaltung 829.
 — -verseifung 647.
 Autokollag 394.
 Autol 355.
 Automatenöl 344, 398.
 Automobil-Getriebeöl 348.
 — -Motorenöl 346.
 Automobilöle 372f.
 — Alterungsneigung 373.
 — spaltung 375.
 — Verkokungsprobe 374, 375.
 Autoxydation von Fetten 660f.
 Autoxypolymerisation 661, 663.
 Average Boiling Point 196.
 Avirol 901.
 Avitaminose 673, 674.
 A-Zahl 761, 762.
 Azelainsäure 628, 661, 713.
 Azulen 500, 526, 527.
 Baader-Verfahren zur Alterungsprüfung 274.
 Babassufett 710, 756, **786**.
 Babassukerne, Fettgehalt 722.
 Bacterium aliphaticum 529.
 Badeseifen 857.
 Baicoi-Erdöl 129, 142, 152.
 Bakelite 590f.
 — Prüfung 591, 592.
 Bakelite-Hartpapier 592.
 — -Hartstoff 592.
 — -Holzmehl 592, 593.
 Bakterien, Abtötung durch Seifen 867.
 — Fettgehalt 690.
 — als Ranziditätsursache 651.
 — zur Trennung von Kohlenwasserstoffen 529.

- Bakubenzin, Brechungs-
 exponent 190.
 Baku-Erdöl 131, 142, 291,
 319.
 Balachany-Erdöl 136, 141,
 142.
 Balsame, Destillationspro-
 dukte 599f.
 Balsamterpentinöl 599, s.
 auch Terpentinöl.
 — deutsches 599.
 — Eigenschaften 610.
 — Kennzahlen 608, 609.
 — Lieferbedingungen
 608f.
 — Unterscheidung von
 Holzterpentinöl 606,
 607.
 Baobaböl 735.
 Barbey-Ixometer 34, 35,
 36.
 Barettoil 974.
 Bariöl (Olivenöl) 736, 790.
 Basen im Braunkohlenteer
 485, 486, 487, 488.
 — im Erdöl 129, 136.
 — im Schieferteer 545.
 — im Steinkohlenteer 565.
 — im Torfteer 551.
 Basische Seifen 864.
 Batylalkohol 635, 809.
 Baubigny-Chavanne-Ver-
 fahren (Halogenbestim-
 mung) 108.
 Baudouinsche Reaktion
 639, 735, 736, 795, 799,
 827.
 Baume-Vigneron-Viscosi-
 meter 16, 34.
 Baumöl 693, 790.
 Baumwollfärberei, Seifen
 für 859.
 Baumwollsamensamen, Fettge-
 halt 723.
 — Phosphatidgehalt 668.
 Baumwollsamensamenöl s. Cot-
 tonöl.
 Baumwollstearin 832.
 Baumwollwachs 950.
 Bechi-Reaktion s. Milliau-
 Reaktion.
 Behenolacton 832.
 Behensäure 625.
 — Hydrierzahl 779.
 — Jodzahl 766.
 — Rhodanzahl 775.
 Behensäure 595, 622, 706,
 793, 822, 827.
 — Eigenschaften 620, 621.
 — Gitterkonstante 618.
 — Reindarstellung 719.
 Behensäure-äthylester 618,
 621, 719.
 — -anhydrid 621.
 — -methylester 621.
 Beischlüsse in Ölsaaten 722.
 Bellier-Reaktion 640, 741.
 Benetzungsfähigkeit von
 Seifen 866, s. auch Netz-
 mittel.
 Benetzungswärme 316, 317,
 324, 978.
 Benzaldehyd in Seifen 868.
 Benzin 177f.
 — Aceton in 206.
 — Äthyläther in 208.
 — Äthylalkohol in 207.
 — Äußere Erscheinungen
 188.
 — Anilinpunkt 210, 211.
 — Antiklopfmittel 184.
 — — Nachweis 215.
 — Aromatische Kohlen-
 wasserstoffe in 207, 208,
 209, 211, 212, 213, 214.
 — Benzolvorlauf in 207.
 — in Bohrölen 401.
 — aus Braunkohlenteer
 508f., 537.
 — Brechungsexponent
 190.
 — Brennpunkt 200.
 — Crackbenzin 177, 178,
 179, 212, 213.
 — Dampfdruck 197f.
 — Elektrische Erregbar-
 keit 202.
 — — Leitfähigkeit 96,
 202, 203.
 — Elementaranalyse 253.
 — aus Erdöl 177f.
 — Explosionsgefahr 201,
 202.
 — Extraktionsbenzin 179,
 691.
 — Flammpunkt 200.
 — Gasbenzin 177, 178.
 — Gewinnung 177.
 — Grenzflächenspannung
 gegen Wasser 43.
 — Gum-Test 219.
 — Harzbildung 220.
 — Heizwert 180, 204, 253.
 — Jodzahl 208.
 — Kennziffer 195, 196.
 — Klopfestigkeit (Kom-
 pressionsfestigkeit) 181.
 — — Bestimmung 222f.
 — Korrodierende Bestand-
 teile 216, 217, 218, 219.
 — in Lacken 921, s. auch
 Lackbenzin.
 Benzin, Lieferbedingungen
 184f.
 — Methylalkohol in 206.
 — Naphthene in 210f.
 — Naphthensäuren in
 434.
 — Normalbenzin s. dieses.
 — Oberflächenspannung
 193.
 — Octanzahl 222.
 — Ölverdünnung 196.
 — Olefine in 208, 209, 212,
 213, 214, 508f.
 — Peroxyde 220.
 — Raffination 178.
 — Raffinationsgrad 221.
 — Rohbenzin 177.
 — Rückstandsbildung
 219.
 — aus Schieferteer 544,
 546.
 — als Schmiermittel 318.
 — — Schmierölzusätze 214.
 — Schwefelverbindungen
 216f.
 — Selbstzündungskurven
 71.
 — Siedeverhalten 181,
 193, 194.
 — Siedezahl 195, 196.
 — Spez. Gew. 189, 691.
 — — Wärme 73, 204, 691.
 — Stabilisieren 198.
 — Starteigenschaften 200.
 — aus Steinkohlenteer
 509, 556, 560.
 — Stockpunkt 190.
 — Straight-run- 178, 179.
 — Taupunkt 197.
 — in Terpentinöl 604.
 — Tetralin in 207.
 — in Türkischrotöl 901.
 — Verdampfbarkeit 191.
 — Verdampfungswärme
 180, 192, 691.
 — Verharzungsfähigkeit
 219.
 — Verwendung 179.
 — Viscosität 190.
 — Wassergehalt 205.
 — Wasserlösliche Zusätze
 206.
 — Zündpunkt 71, 201, 204.
 — Zusammensetzung 178,
 208f.
 Benzinknochenfett 691,
 692, 726.
 Benzinseifen 859.
 Benzitzeit 859.
 Benzolprobe auf Sulfuröl
 741.

- Benzoeperensäure 515.
 Benzoesäure 689, 811, 814.
 — anhydrid 515.
 — β -Naphtholester 541.
 — triglycerid 647.
 Benzol s. auch Aromatische Kohlenwasserstoffe, Benzolkohlenwasserstoffe.
 — Bestimmung mit Nickel-ammoniak-cyanür 522.
 — Dielektrizitätskonstante 97.
 — Dracorubinprobe 207.
 — Elektrische Erregbarkeit 204.
 — — Leitfähigkeit 96.
 — in Erdöl 134.
 — Explosionsgrenzen 201.
 — als Extraktionsmittel 691.
 — Flammpunkt 200.
 — Gemisch-Heizwert 180.
 — Grenzflächenspannung gegen Wasser 43.
 — Handelsbenzol 572f.
 — Heizwert 180.
 — Kompressionsfestigkeit 181.
 — Mol.-Gew.-Bestimmung, Konstante für 98.
 — Motorenbenzol 574.
 — Nachweis in Benzin 207.
 — Oberflächenspannung 39, 193.
 — Schwefelkohlenstoff, Nachweis 575, 576.
 — Siedepunkt 574.
 — spez. Gew. 573, 574, 691.
 — — Wärme 691.
 — in Steinkohlenteer 554, 558, 559, 572f.
 — Thiophen, Nachweis 576.
 — Toluolwert 186, 222.
 — Typvorschriften des Benzol-Verbandes 573.
 — Untersuchung 572f., s. Handelsbenzole.
 — Verdampfungswärme 192, 691.
 — Verdunstungszeit 191.
 — Verharzungsprobe 220, 576.
 — Zündpunkt 71, 201.
 Benzolkohlenwasserstoffe in Benzin, Nachweis 207.
 Benzolkohlenwasserstoffe in Braunkohlenteer 521, 522.
 — in Ichthyol 548.
 — in Lacken 921.
 — in Terpentinöl, Nachweis 605.
 Benzolpolycarbonsäuren 526.
 Benzoylglykokoll 689.
 Benzoylhydroperoxyd 515.
 Benzoylsuperoxyd 515, 694.
 Beriberi 676.
 Berlinerblau-Reaktion (Kienölnachweis) 606.
 Bernstein 590.
 — geschmolzener 923.
 — Kennzahlen 924.
 — Löslichkeit 922, 923, 925.
 — Zusammensetzung 923.
 Bernsteinöl zur Erzaufbereitung 974.
 Bernsteinsäure 923.
 — -succinoresinolester 923.
 Berthelot-Mahlersche Calorimeterbombe 80.
 Bertholletsches Knallsilber 657.
 Beschwerungsmittel 385, 868.
 Besson-Apparat 723.
 Bettendorfs Reagens 737.
 Betulin 595.
 Beuchöl 579.
 Bibi-Eybat-Erdöl 136, 137, 141, 142.
 Bichromatverfahren zur Glycerinbestimmung 843.
 Biebers Reagens 793, 801.
 Bienenharz 949.
 Bienenwachs 39, 621, 622, 632, 633, 634, 946f.
 — Bleichung 948, 949.
 — Buchnerzahl 957.
 — Ceresin, Nachweis 954, 957f.
 — Eigenschaften 952, 953.
 — Erhitzungsprobe 954.
 — Esterzahl 954, 955.
 — Extraktionswachs 949.
 — Gheddawachs 955.
 — Glyceride, Nachweis 956.
 — Harz, Nachweis 957.
 — Hüblsche Kennzahlen 954, 955, 956.
 — Indisches 955.
 Bienenwachs, Kauprobe 954.
 — Klebwachs 949.
 — Knetprobe 954.
 — Kohlenwasserstoffe 956.
 — — Bestimmung 958, 959.
 — Kosmetische Verwendung 942, 943.
 — Kritische Lösungstemperatur 743.
 — Mogador 955.
 — Paraffin, Nachweis 957f.
 — Pharmazeutische Verwendung 940.
 — Preßwachs 949.
 — Säurezahl 954, 955, 956.
 — Spez. Gew. 952.
 — — Bestimmung 6.
 — — Korrektur 744.
 — Stearinsäure, Nachweis 956, 957.
 — Tunesisches 955.
 — Untersuchung 949, 954f.
 — Verarbeitung 948, 949.
 — Verhältniszahl 954, 955, 956.
 — Verseifungszahl 952, 954, 955, 956.
 — Verwendung 949.
 — Vorwachs 949.
 — Wachse, andere, Nachweis 957.
 — Weinwurmsche Probe 957.
 Bienenwachsalkohole 959.
 Bilsenkrautsamen 722.
 Bimsstein in Seifen 884.
 Binagady-Erdöl 136, 141, 142.
 Biologische Identifizierung von Fetten 732.
 Birkenholztee 594, 597.
 — Eigenschaften 596.
 — Zusammensetzung 595.
 Birkenrindentee 594, 595, 596.
 Birkenteer 593.
 Birma-Erdöl 144.
 Bisabolen 602.
 Bitumen, Bestimmung in Asphaltemulsionen 464, 465.
 — — in Asphaltmaterialien 447f.
 — — in Braunkohle 968.
 — Definition 128, 403.
 — Entstehung 146f., 481.

- Bitumen, Emulsionen 445, 464, 465, 466.
 Bitumenmergel 544.
 Bituminöse Kohle, Entstehung 481.
 — Stoffe 403.
 Bituminöser Schiefer 543 f.
 — — Unterscheidung von Braunkohle und Asphalgestein 546.
 Biuretreaktion 886.
 Black Oil 944.
 Blankhärteöle 397.
 Blankit 694.
 Blasendruckmethode 39, 41.
 Blasenteer 593, 595.
 Blaues Öl, Paraffinöl 303.
 — aus Braunkohlenteer 526, 527.
 Blausäure als Katalysatorgift 823.
 Bleichen von Erdöl 145.
 — von Fetten 693, 694.
 — von Seifen 856.
 — von Wachs 948, 949.
 Bleicherden 977 f.
 — Aktivierte 977, 979.
 — Entfärbungsvermögen 978.
 — Fettbestimmung 722.
 — Öl aus 944.
 — Prüfung 977, 978, 979.
 Bleiempfindlichkeit von Isolierölen 275, 277.
 — von Kraftstoffen 223.
 Bleifette 380.
 Bleiglycerat 915.
 Bleiseifen zur Trennung der Fettsäuren 701, 702.
 — als Trockenstoffe 909.
 Bleiteträpropionat 517.
 Blended Benzin 195.
 Blown Oil 926.
 Blutfett 636, 967.
 Bochumer Probe 572.
 Bömersches Verfahren (Sterinabscheidung) 730.
 — — (Schweinefettprüfung) 741.
 Bömer-Wintersche Reaktion (Sesamin) 640.
 Bohnen, Phosphatidgehalt 668.
 Bohnerwachs 285.
 Bohrfette 398.
 Bohröle 397 f.
 — Alkohol 401.
 — Ammoniak 401.
 Bohröle, Aschenbestimmung 121.
 — Emulgierbarkeit 400.
 — Lieferbedingungen 344, 399.
 — Mineralölnzahl 401.
 — Ölsäure-Emulsionszahl 401.
 — Ölsäure-Mischbarkeitszahl 401.
 — Rostschutzvermögen 400.
 — Untersuchung 400 f.
 — Verwendung 397.
 — Zusammensetzung 398.
 Borax in Seifen 884.
 Borneo-Erdöl 129, 144, 178.
 Borneol 265, 601, 727.
 Borsäure, zur Alkoholabscheidung 495.
 — als Konservierungsmittel 813, 814.
 Boryslaw-Erdöl 136, 226.
 Bougie décimale 237.
 Bouncing-pin-indicator 223.
 Brasilkopal 923.
 Brassica campestris 794.
 Brassicasterin 636.
 Brassidinsäure 625, **626**, **627**, 628.
 — Elektrische Leitfähigkeit 681.
 — Jodzahl 768.
 — Konfiguration 625.
 — Konstitution 629.
 — Rhodanzahl 775.
 — Verbrennungswärme 625.
 Brassidinsäure-äthylester 627.
 — -anhydrid 679, 680, 681.
 — -methylester 627.
 Brassylsäure 629.
 Brauerpech 594, 614.
 Braunkohle 481 f.
 — Aschengehalt 533.
 — Bitumengehalt, Bestimmung 968.
 — Druckbitumen 521.
 — Entstehung 481.
 — Heizwert 533.
 — Probenahme 530.
 — Probeschwelung 531, 532.
 — Siebanalyse 531.
 — Stickstoffgehalt 533.
 — Unterscheidung von bituminösem Schiefer und Asphalgestein 546.
 — Untersuchung 530 f.
 Braunkohle, Wassergehalt 533.
 Braunkohlenkraftstoff 484.
 — Brechungsexponent 190.
 — Eigenschaften 537.
 — Verdunstungszeit 192.
 Braunkohlenschwelgas 534.
 Braunkohlenschwelwasser 534.
 Braunkohlenteer 481 f., s. auch Braunkohlenteeröl.
 — Alkohole 502, 503, 504.
 — Analysen 536.
 — Anilin 488.
 — Basen 485 f.
 — — Bestimmung 486.
 — — cyclische 487, 488.
 — — Trennung 487.
 — Carbonsäuren 488, 489.
 — chemische Zusammensetzung 485 f.
 — Destillate, technische Prüfung 537 f.
 — Destillationsprobe 535, 536.
 — Erstarrungspunkt 485.
 — Estergehalt 502, 503.
 — Gasbenzin 177, 518, 519.
 — Generatorsteer 483.
 — Gewinnung 482 f.
 — Ketone 497 f.
 — Kohlenwasserstoffe 507.
 — — aromatische 521, 522, 523.
 — — hydroaromatische 523, 524, 525, 526.
 — — Naphthene 527, 528, 529, 530.
 — — Paraffine 527, 528, 529, 530.
 — — Terpene 526, 527.
 — — ungesättigte 508 f.
 — in konsistenten Fetten 380.
 — Kreosotgehalt 536.
 — — Bestimmung 537, 538.
 — mechanische Verunreinigungen 535.
 — Naphthene 527.
 — Paraffingehalt 536.
 — Phenole 489 f.
 — — Trennung 490 f.
 — physikalische Eigenschaften 484.
 — Sauerstoffverbindungen neutrale 496 f.
 — Schwefelverbindungen 504 f.

- Braunkohlenteer, Schwel-
 teer 482, 483, 484,
 485.
 — Siedegrenzen 485.
 — spez. Gew. 535, 536.
 — technische Prüfung
 430f.
 — Untersuchung 485f.
 — Urteer 483.
 — — Naphthalingehalt
 521, 522.
 — Verarbeitung 484.
 Braunkohlenteerheißöl,
 Eigenschaften 251, 252.
 — Flammpunkt 71.
 — Lieferbedingungen 350.
 — Zündpunkt 71.
 Braunkohlenteeröle 537.
 — Brechungsexponent
 537.
 — Diazoreaktion 340.
 — Elementaranalyse 252.
 — Flammpunkt 537, 539.
 — Heizwert 252, 253.
 — Jodzahl 537, 539.
 — Löslichkeit in Aceton
 341.
 — — in Alkohol 341.
 — Mol.-Gew. 77.
 — Nachweis in fettem Öl
 113.
 — — in Mineralöl 340,
 341.
 — Phenole 537, 538.
 — physiologische Eigen-
 schaften 176.
 — Schmieröle 340, 484.
 — Schwefelgehalt 537.
 — spez. Gewicht 537.
 — ungesättigte Kohlen-
 wasserstoffe s. Braun-
 kohlenteer.
 — Untersuchung 537, 538,
 539.
 — Verdampfungswärme
 77.
 — Viscosität 537.
 — in Wagenfetten 379.
 Braunkohlenteerparaffin
 539, 540.
 — Unterscheidung von
 Erdölparaffin 539.
 Braunkohlenteerpech, Säure-
 zahlen der Crack- und
 Wasserdampfdestillate
 421.
 — Unterscheidung von
 anderen Pechen 425.
 — Verkokungsrückstand
 451.
 Braunkohlenteerpech in
 Walzenfettbriketts 380.
 Brechen von fetten Ölen
 727.
 — von Petroleum 235.
 Brechpunkt von Asphalt
 nach Church-Fraaß
 411.
 Brechungsexponent (-quo-
 tient, -koeffizient, -in-
 dex) 87.
 — Bestimmung 88f.
 Bremsmaterial (Bakelite)
 593.
 Brenkens Flammpunkts-
 prüfer 63.
 Brennöle (Rüböl) 795.
 Brennpunkt, Definition 55.
 — Bestimmung 57, 60.
 Brenzcatechin 535, 552,
 561, 596.
 Brenztraubensäure 683,
 684.
 — -aldol 684.
 Bright stocks 311.
 Brightstock Oil 313.
 Brikettpech 571.
 Brillantinen 943.
 British Thermal Unit 80.
 Brom, Bestimmung 108.
 — Refraktionsäquivalent
 87.
 Bromadditionsprodukte
 ungesättigter Fett-
 säuren 711, 739, 740,
 777, 778.
 Bromfette 942.
 Bromide von Steinkohlen-
 teerbenzin 509.
 Bromierung von Fettsäu-
 ren 711, 739, 740, 778.
 Bromipine 942.
 Bromjod 769, 771.
 Bromreaktion auf Trane
 740.
 Bromtitration von Benzol
 577.
 — von Cumaronharz 589.
 — von Terpentinöl 603.
 Bromzahl 333, 577, 603.
 Broyeuse 856.
 Brucin als Antioxydations-
 mittel 179.
 Buchdruckerfirnis 908,
 910.
 Bucheckernöl 794.
 Buchenholzteer 341, 594.
 — Eigenschaften 596,
 597.
 — Zusammensetzung 595.
 Buchnerzahl 957.
 Büffelbutter 802.
 Buisinesches Verfahren zur
 Bestimmung der Kohlen-
 wasserstoffe in
 Wachs 959.
 Bunsen-Photometer 237.
 Buntische Methode zur
 Schwefelwasserstoff-
 bestimmung 534.
 Burning oil 228.
 Burnus 690.
 Bustenari-Erdöl 129, 130,
 142, 152.
 Butadien 145, 560.
 Butan 131, 560.
 Butanon 501, 502, 597, 598.
 zur Paraffinbestim-
 mung 172, 301.
 Butendial 655.
 Butter 627, 725, 810, 813,
 s. auch Butterfett.
 — aufgefrischte 653, 815,
 816.
 — Cocosfett, Nachweis
 645, 758, 759, 760, 762,
 763.
 — Gehalt in Speisefetten,
 Bestimmung 762, 763.
 — Löffelprobe 815.
 — Mikroskopische Prü-
 fung 816.
 — Nichtfettgehalt 815.
 — Phosphatidgehalt 668.
 — Prüfung 815, 816.
 — Ranzigwerden 650, 651,
 652, 653, 654.
 — Säuregrad 815.
 — Seifen, Nachweis 816.
 — Steringealt 637.
 — talgige 650.
 — Verdaulichkeit 688.
 — Vitamingehalt 676.
 — Wasserbestimmung
 117, 813.
 — Waterhousesche Probe
 815.
 Butteraroma 641, 811.
 Butterfett 621, 627, 645,
 710.
 — Acetylzahl 802.
 — A-Zahl 761, 762, 763.
 — Bömersche Schmelz-
 punktsdifferenzzahlen
 742.
 — Brechung 750, 802, 816.
 — vom Büffel 802, 803.
 — B-Zahl 761, 762, 763.
 — Eigenschaften 802, 803.
 — Fettsäuren, Eigen-
 schaften 803.

- Butterfett, Hehnerzahl 758, 803.
 — Jodzahl 754, 802.
 — Kritische Lösungstemperatur 743.
 — Löslichkeit 742.
 — Margarine, Nachweis 816.
 — Polenskezahl 758, 759, 760, 761, 802.
 — Reichert-Meißl-Zahl 758, 759, 760, 761, 802.
 — Spez. Gew. 802.
 — — Korrektur 744.
 — Verseifungszahl 756, 802.
 — Viskosität 751.
 — Zusammensetzung 803.
 Buttergelb 736, 815.
 Butter-Gesetz 813.
 Buttermilch 810.
 Buttersäure 649, 652, 686, 700, 761, 931.
 — Bildung 683, 684.
 — Eigenschaften 620.
 — Giftigkeit 691.
 — Jodometrische Bestimmung 755.
 — Oberflächenspannung 620.
 — Spez. Wärme 748.
 — Viskosität 620.
 — Vorkommen 621, 803, 807, 956.
 Buttersäure-äthylester 621.
 — -anhydrid 621.
 Buttersäurebakterien 683.
 Buttersäuregärung 683, 684.
 — -glyceride, Kreis-Reaktion 656.
 — -methylester 621.
 Butterschmalz 811.
 Butylacetat 918.
 Butylalkohol 683, 684, 718.
 Butylen 516, 520, 560.
 Butyl-Thiophen 506.
 Butyraldehyd 659, 683.
 Butyrolin s. Tributyrin.
 Butyro-palmito-olein 646.
 BV-Aral, Verdampfungswärme 192.
 — -Benzol, Verdampfungswärme 192, s. auch Motorenbenzol.
 B-Zahl 754, 758, 761, 763.
 — Bestimmung 762.
 Cadinen 524, 602.
 Cajeputöl, Lösungsvermögen für Harze 923, 925.
 Calciferol 677.
 Calcium, dibrombehe-saures 942.
 — monojodbehe-saures 941.
 Calorimeter nach Berthelot-Mahler 80.
 — nach Junkers 534.
 — Union- 534.
 Camelina, Fettgehalt 723.
 Campeni-Erdöl 130, 142, 152.
 Camphen, 508, 600, 602, 727.
 Campher 727.
 — Mol.-Gew.-Bestimmung, Konstanten für 98.
 Campheröl 602, 610.
 Camphersäure 600.
 — -aldehyd 600.
 Campina-Erdöl 129, 142, 152.
 Canapa, Olio di 800.
 Candelillawachs 950.
 Candelnußöl 935.
 Cannelkohle 559, 571.
 Cantonöl 801.
 Canutillawachs 950.
 Capillarimeter nach Cassel 41.
 Capillarkonstante 38.
 Capillarviscosimeter 15f.
 Caprin s. Tricaprin.
 Caprinsäure 618, 620, 704, 755, 756, 758, 862.
 — Abbau beim Ranzigwerden 652.
 — Aufbau aus Brenztraubensäure 684.
 — Spez. Wärme 748.
 — Vorkommen 621, 714, 787, 803.
 Caprinsäure-äthylester 621.
 — -anhydrid 621.
 — -glyceride 656, 756.
 — -methylester 621.
 Caprinsäurezahl 763.
 Capronsäure 620, 661, 755, 756, 787, 803, 862, 931.
 — Aufbau aus Acetaldehyd 683, 684.
 — Ketonranzigkeit 652.
 — in Seifen 875.
 — Spez. Wärme 748.
 Capronsäure-äthylester 621.
 — -anhydrid 621.
 — -methylester 621.
 Caprylaldehyd 654.
 Caprylen 529.
 Caprylo-lauro-myristin 646.
 Caprylsäure 620, 661, 755, 756, 787, 803, 862.
 — Aufbau aus Brenztraubensäure 684.
 — Ketonranzigkeit 652.
 — in Seifen 875.
 — Spez. Wärme 748.
 Caprylsäure-äthylester 621.
 — -anhydrid 621.
 — -glyceride 656, 756.
 — -methylester 621.
 Caprylsäurezahl 763.
 Carbaminsäureester von Phenolen 490.
 Carbazol 554, 556, 568, 572.
 — als Antikatalysator 265.
 — Bestimmung 569, 570.
 Carbazolkalium 569.
 Carbene 359, 404.
 Carbocercinsäure 622.
 Carboide 359.
 Carboligase 685.
 Carbolineum 579.
 Carbolöl 564, 566, 567.
 — Phenolbestimmung 567.
 Carbolsäure s. Phenol.
 Carbonate, Bestimmung in Seifen 881.
 — — bei Gegenwart von Persalzen 891.
 Carbonsäuren, Abscheidung aus Braunkohlenteeren 489.
 — s. Fettsäuren.
 Carbonylsauerstoff, Re-fraktionsäquivalent 87.
 Carburatoren 245.
 Carcel 237.
 Cardamumfett 790.
 Cariussche Schwefelbestimmung 99.
 Carnaubasäure 622, 951, 961.
 Carnaubawachs 622, 633, 634.
 — Eigenschaften 950, 951.
 — Hübsche Kennzahlen 954, 955.
 — in Kerzen 541.
 — Kritische Lösungstemperatur 743.
 — in Lederfett 933.
 Carnaubylalkohol 634, 961.
 Carotin 638, 639, 640, 641, 674, 675, 725, 749, 750, 789, 814.

- Carotin, Vitamin A 674, 675.
 Carotinoide 640.
 Carthamusöl 798.
 Carthamus tinctorius 799.
 Carvacrol 490.
 — Phenylurethan 491.
 — Arylglykolsäure 493.
 Caryophyllen 524.
 Casein 652, 810, 813, 815, 817, 895, 896.
 Casinghead gasoline 177.
 Cassel-Capillarmeter 41.
 Castor Oil s. Ricinusöl.
 Celluloid 923.
 Cellulose 593.
 — -ester der Fettsäuren 682.
 — -Terpentinöle 601.
 Celluloseesterlacke 918, 921.
 Centipoise 8.
 Centistokes 9.
 Centrophorus granulosus 639.
 Cerebroside 668.
 Cereps in Seifen 856.
 Ceresin 467f.
 — Ausbeute aus Rohwachs 474.
 — Brechungsindex 470, 471.
 — chemischer Charakter 471.
 — Einwirkung rauchender Schwefelsäure 476.
 — aus Erdöl 468.
 — Fraktionierte Fällung 476, 477.
 — Knetbarkeit 473.
 — in Lederfett 930, 933.
 — in Mineralschmieröl 341.
 — Nachweis in Fetten 113.
 — — von Erdölrückständen 479.
 — — von Fettstoffen 480.
 — — von Kolophonium 479.
 — — von mineralischen Zusätzen 480.
 — — von Paraffin 474f.
 — — in Wachs 954, 955, 957, 958, 959, 960.
 — naturgelbes 470.
 — Ölbindungsvermögen 308, 471.
 — Ölgehalt 480.
 — in der Pharmazie 940.
 — Physikalische Eigenschaften 470, 471, 472, 473.
 Ceresin, Prüfungen 473.
 Cerotinsäure 620, 622, 951, 956, 961.
 Ceroxyd bei der Hydrierung 823.
 Cerylalkohol 634, 797, 951, 956.
 — Acetylzahl 781.
 — Hydroxylzahl 781.
 — in Montanwachs 970.
 — in Wollfett 961.
 Ceten 508, 514, s. auch Hexadecylen.
 Cetenzahl 258.
 Cetoleinsäure 626, 627, 629.
 Cetorhinus maximus 639.
 Cetylalkohol 633, 634, 635.
 — Acetylzahl 781.
 — als Antikatalysator 265.
 — Hydroxylzahl 781.
 — in Wachsen 947, 953.
 Cetylsulfonsäure 866.
 Ceyloncoprah 695.
 Ceylonöl 787.
 C.F.R.-Motor (Horning-Motor) 225.
 Charitschkoff-Natronprobe 235, 342.
 — -Reaktion auf Naphthensäuren 438.
 Chaulmoografett 615, 633, 741, 816.
 — Eigenschaften 790, 791.
 — Giftigkeit 690.
 — Optische Aktivität 750.
 — Pharmazeutische Verwendung 691, 940.
 Chaulmoograsäure 624, 632, 633, 791.
 Chymylalkohol 635.
 China-bienenwachs 956.
 Chinaldin 565.
 Chinesisches Holzöls. Holzöl, chinesisches.
 — Insektenwachs s. Insektenwachs.
 Chinesischer Talg 786.
 Chinolin im animalischen Teer 598.
 — im Braunkohlenteer 486.
 — im Erdöl 136, 141.
 — im Schieferteer 545.
 — im Steinkohlenteer 554, 565, 567.
 Chinon als Antikatalysator 898.
 Chlor, Bestimmung 102, 108.
 — Refraktionsäquivalent 87.
 Chlorbarium-Methode zur Alkalibestimmung in Seifen 880.
 Chlorjod 768.
 Chlorkohlenwasserstoffe, Eigenschaften 610, 691.
 — in Lacken 921.
 — zur Fettextraktion 691.
 — in Seifen 858.
 — in Türkischrotöl 901.
 Chlorkompressoren, Schmiermittel für 318.
 Chloroform, Grenzflächen-spannung gegen Wasser 43.
 Lösungsvermögen für Benzoylsuperoxyd 515.
 Chlorophyll 725, 753.
 Chlorophyllhaltige Öle 749.
 Cholestan 150.
 Cholesterin 635, 636, 726, 728.
 — Abscheidung aus Fetten 730, 731.
 — Acetylzahl 781.
 — Beziehung zur Erdöl-entstehung 150, 151.
 — in Blutfett 967.
 — Digitonid 635, 731.
 — Eigenschaften 635.
 — Farbenreaktionen 637, 962.
 — Hydroxylzahl 781.
 — Jodzahl 766, 769.
 — in der Kosmetik 943.
 — Liebermann-Burchard-sche Reaktion 962.
 — in Menschenfett 689.
 — Nachweis 962, 963.
 — Unterscheidung von Ergosterin 637, 739.
 — Veränderung bei der Fetthärtung 827.
 — — in geblasenen Ölen 638, 927.
 — in Wollfett 961.
 Cholesterinacetatprobe 730, 827, 873.
 Cholesteringehalt tierischer Fette 637.
 Cholesterylen 150.
 Cholesterylene in Wollfett 962.
 Cholestolreaktion auf Wollfett 962.
 Cholin 668, 669, 672, 688.
 Cholinphosphorsäure 669.
 Chromometer 231, s. auch Colorimeter.
 Chrysalidenöl 804.
 Chrysen 572.

Sachverzeichnis.

- Cineol 601, 727.
Cladosporium butyri 654.
Clarit 977.
Clemenscher Lackhärteprüfer 919.
Cleveland-Apparat zur Flammpunktsprüfung 66.
Cloud Point 53.
Clupanodon melanostica 808.
Clupanodonsäure 624, 629, 683, 693.
— Beziehung zu Squalen 639.
— Dekabromid 711.
— Dekabromidprobe 740.
— Eigenschaften 626, 627.
— Jodzahl 764.
— Oxydationsprodukte 712.
— Vorkommen 807, 809.
Clupea sardinus 808.
Coalite-Prozeß 554.
Coaliteteer 554.
Coccerylalkohol 634.
Cochenillewachs 634.
Cochinöl 695, 787.
Cocos nucifera 786.
Cocosfett 616, 621, 642, 646, 705, 710, 724, 725, 726, 741, 810, 811, 812, 816, 818, 819.
— A-Zahl 761, 762, 763, 787.
— Bleichung 693.
— Bömersche Schmelzpunktdifferenzzahlen 742.
— Brechungsexponent 750.
— B-Zahl 761, 762, 763, 787.
— Dispersion 751.
— Eigenschaften 786, 787.
— Entsäuerung 692.
— Farbe 749.
— gehärtet 825, 826, 827.
— Gewinnung 695.
— Hehnerzahl 758.
— Ketonranzigkeit 652.
— in der Kosmetik 942, 943.
— Kritische Lösungstemperatur 743.
— Laurinsäuregehalt 714.
— Löslichkeit 742.
— Nachweis in Butter 645, 758 f.
— Polenskezahl 760.
— Raffiniertes 749.
Cocosfett, Reichert-Meißl-Zahl 758, 759, 760.
— Säurezahl 754, 756.
— Schmelzpunkt 745.
— in Seifen 854, 855, 857, 872, 875, 876, 879.
— Spez. Gew., Korrektion 744.
— in der Stearinindustrie 832.
— Steringehalt 637.
— Verseifungszahl 754, 756.
— Verwendung 695.
— Viskosität 751.
Cocosfettsäuren 744, 871.
Cocosfettseifen 872.
— Hydrolyse 878, 879.
Cocoskernseife 875.
Cocosöl, Cocosnußöl s. Cocosfett.
Coffein 951.
Colamin 668, 669, 672.
Colderemes 943.
Collidin im Braunkohlenteer 487.
Colloidal fuel 251.
Colorimeter 231 f.
— nach Stammer 232.
— nach Hellige-Dubosq 231.
— Lovibond-Tintometer 233.
— Saybolt-Chromometer 232.
— Union- 320.
— nach Wilson 231.
Colorimeterzahlen verschiedener Petroleumsorten 234.
Colorimetrische Messung von Fett 724, 749.
Colza Oil 794.
Compound-Dampfzylinderöl, Lieferbedingungen 352.
— lard 695, 812.
Compoundierte Öle 337, 761, 926, 928, 929.
Conradson-Verkokungsapparat 257.
Convallarin 893.
Copräh 652, 695, 786.
— Fettgehalt 723.
Coprähöl 786.
Coprosterin 636.
Cottonöl 616, 645, 688, 707, 731, 812, 832.
— Ausscheidungen 725.
— Eigenschaften 796, 797.
Cottonöl, Farbenreaktionen 734, 735.
— von geblasenem 928.
— geblasenes 926, 927, 928.
— gehärtet 825, 826, 827.
— Gewinnung 695.
— Halphenreaktion 734.
— kritische Lösungstemperatur 743.
— Mackey-Test 899.
— in Margarine 811.
— Milliaureaktion 735.
— Nachweis 734 f.
— von Petroleum in 114.
— Oberflächenspannung 39.
— Salpetersäurereaktion 735.
— in Schweinefett 818.
— in Seifen 856.
— Soapstock 692.
— spez. Gew., Korrektion 744.
— Steringehalt 637.
— Sulfonierung 901.
— Trübung der Seifenlösung 733.
— Vitamin-E-Gehalt 678.
— Winteröl 695.
Cottonölpreßrückstände, Saponingewinnung 892.
Cottonölsäuren 744.
Cottonölstearin 811, 812, 832.
Crackapparat nach Roy Cross 248.
— nach Sydnor-Patterson 249.
Crackbenzin 177, 512, s. auch Benzin.
— Heizwert 180.
— Unterscheidung von Straight-run-Benzin 221.
— Zusammensetzung 178.
Cracken 429.
Cracktest von Automobilölen 375.
Crackung 248 f.
Crackverfahren 144.
Cremes 933, 942, 943.
Crismerzahl 742, 743.
Crotonaldehyd 659, 683.
Crotonharz 627, 796.
Crotonöl 690, 796, s. auch Crotonharz.
— in der Pharmazie 940.

- Crotonsäure, Jodzahl 765, 766.
 Crotonsamen 722.
 Crownlampe 236.
 Cruciferenöl 616, **799**, s. auch Rüßöl, Senföl.
 — Nachweis 737, 738.
 Cumaron 507, 556, 564, 586.
 Cumaronharz 556, **585f.**, 926.
 — Alkaligehalt 588.
 — Eigenschaften 585.
 — Einteilung nach Härte und Helligkeit 588.
 — Farbprüfung 587.
 — Fremde Beimengungen 589.
 — Härteprüfung 587.
 — Herstellung 585.
 — Konsistenzprüfung 587.
 — Nageltauchprobe 587.
 — Phenolnatrium 589.
 — Prüfung 586.
 — — der Rückstände 588.
 — Säuregehalt 589.
 — Säurezahl 586.
 — Unterscheidung von natürlichen Harzen 590.
 — — von Kunstharzen 590.
 — — von Pechen 589.
 — für Türkischrotöl-ersatzstoffe 901.
 — Verseifungszahl 586.
 — Verwendung 586.
 — Wassergehalt 588.
 Cumol 523, 574.
 Curcuma 814.
 Cut-back-Asphalte 416.
 — coal tar pitch 571.
 Cyclische Basen im Braunkohlenteer 487.
 — Säuren, Eigenschaften 632, 633.
 Cycloheptan im Erdöl 133.
 Cyclohexan 528, 529.
 — Dehydrierung 523, 524.
 — im Erdöl 132.
 — Lösungsvermögen für Hartasphalt 207.
 — Peroxyreaktion 208.
 Cyclohexanol 577, s. auch Hexalin.
 — Peroxyreaktion 208.
 Cyclohexanon 578.
 Cyclohexen 508, 516, 517, 518, 519.
 — Dehydrierung 523.
- Cyclohexyl-naphthalin-sulfosaures Natrium, als Emulgator 896.
 Cyclopentadien 519, 585.
 Cyclopentan im Erdöl 132.
 Cyclopentanon 497, 498, 502, 519, 594.
 Cyclopenten 516, 519, 520.
 Cyclopentenyl-tridecansäure (Chaulmoogra-säure) 632, 633.
 — -undecansäure (Hydnocarpussäure) 632, 633.
 Cycloran 578.
 Cylinder stock 311.
 Cymol 514, 523, 524, 602.
- Dachkitt** 915.
 Dachpappe 403, 556, 582.
 — Deutsche Normen 463.
 Dämpfung 693.
 Dahomeyöl 789.
 Dakinsche Synthese 652.
 Dalicansches Verfahren (Titer) 747, 748.
 Dallwitz-Wegeners Theta-meter 44.
 Dammar 924.
 Dammarolsäure 924.
 Dammaroresen 924.
 Dampfdruck von Benzin 198f.
 — Bestimmung nach Reid 199.
 Dampfahnfett 390.
 Dampfstrahlprobe für Turbinenöle 370.
 Dampfturbinenöle 362f.
 — Alterungsprüfungen 366.
 — Demulgierbarkeit nach Brown-Boveri (Dampfstrahlprobe) 370.
 — — nach Conradson (A.S.T.M.) 368, 369.
 — — nach Herschel (USA.) 367.
 — — nach den Richtlinien 370.
 — Emulgierbarkeit 367.
 — Emulsionsbildung 363.
 — Lieferbedingungen 350, 352, 357, 363.
 — Schlammbildung 363.
 — Spez. Wärme 73.
 — Stabilität 367.
 — Verteerungszahl 366.
 Dampfüberhitzer 155, 156.
 Dampfzylinderöle 375f.
- Dampfzylinderöle, Angriffvermögen auf Metalle 335.
 — Emulsionen 376.
 — Konsistenzprüfung 321.
 — Lieferbedingungen 348, 350, 352, 356, 357.
 — Spez. Wärme 73.
 Dapolin, Brechungsexponent 190.
 — Oberflächenspannung 193.
 — Verdunstungszeit 191.
 Dark Cylinder Oil 313.
 — lubricating oils 313.
 Darmfett 945.
 Datura stramonium 794.
 Daturaöl 619, **794**.
 Daturinsäure 619, 795.
 Dean-Stark-Verfahren zur Wasserbestimmung 117.
 Decan im Erdöl 132.
 Decanaphthene im Erdöl 133.
 Decensäure 626, 627.
 Decolletageöl 398.
 Decrolin 694.
 Decylen 514, 516.
 Dégras 929, 930, **931, 932**, 933.
 — Handelsmarken 932.
 — Herstellung 931.
 — Oxysäuren 729, 931, 932.
 — Prüfung 932.
 Dégrasbildner 931.
 Dégrasextrakt 932.
 Dehnung von asphalthaltigen Massen (Zugfestigkeit) 459.
 — von Linoleum 937.
 Dehydrierung gehärteter Fette 824.
 — hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe 435, 523, 524, 525, 526.
 — — Katalysatoren für 523, 524, 526.
 Dekabrombehensäure 711.
 Dekabromidprobe 740.
 Dekahydronaphthalin 524, 578, s. auch Dekalin.
 Dekalin 524, 578, **579**, 603, **610**.
 — in Lacken 921.
 — in Seifen 858, 886.
 Del Monte-Prozeß 554.
 Delphintran 806.
 — Kiefernöl (Kinnbacken-tran) 756, **806**.

- Delphintran, Kiefernöl, Hehnerzahl 758.
 — — Isovaleriansäuregehalt 619, 621.
 — — Löslichkeit 742.
 Demulgierbarkeit 367f.
 Dericinöl 939.
 Desinfektionsöle 579.
 Desinfektionswirkung der Seifen 854, 866, 867.
 Desodorierung (Dämpfen) von Fetten 693.
 Destillation, A.S.T.M.-Methode 162, 163, 195.
 — nach Beiswenger und Child 168.
 — Berücksichtigung des Barometerstandes 162.
 — — der Fadenkorrektion 161.
 — nach Engler 160, 161, 162, 194, 195.
 — von Erdöl 144.
 — — im Laboratorium 154f.
 — fraktionierte von Fettsäuren 709.
 — I.P.T.-Methode 162.
 — im ternären Gemisch 528.
 — Zollamtliche Methode 163, 164.
 Destillationsapparate für Glycerin 845, 846.
 Destillationsaufsatz nach Lebel-Henninger 226.
 Destillationsgoudron, Unterscheidung von Raffinationsgoudron 432.
 Destillations-Rohglycerin 837.
 Destillationsrückstände, lange 470, s. auch Erdölrückstände.
 Destillatolein 831.
 Destillatstearin 831.
 Destillierter Teer 463, 583, 584, 585.
 Deutsche Erdöle 129, 131, 142, 143, 291.
 Dew point 196.
 Dextrin in Harzleim 895.
 — in der Kosmetik 943.
 — in Seifen 885.
 Dextro-Pimarsäure 611, 613, 614.
 Diabetikerfette 691, 810.
 Diacetin 649.
 Diacetyl 641, 811, 817.
 Diäthylketon 594.
 Dianisal-cyclopentanon 502.
 Diazobenzolreaktion 110, 329, 340, 538, 590, 591.
 Dibenzoin 649.
 Dibenzoylglykol 649.
 Dibrombehensäure 711.
 Dibrombehensaures Calcium 942.
 Dibrom-diphenyl-äthylen 507.
 — -o-Kresol 496.
 Dibromstearinsäure 703, 711, 714.
 Dicaprin 653, 657.
 Dicarbonsäuren 631, 632, 787.
 Dichloräthylen 610.
 Dichlorpropylsulfid 520.
 Dichte s. auch Spez. Gew.
 — Definition 1.
 — des Wassers 2.
 Dicköl 910.
 Dicyclopentadien 519, 585.
 Didier-Koksofen 550.
 Dielektrizitätskonstante 97, 98.
 — von Fetten und Fettsäuren 754.
 — von Transformatorenölen 259.
 Dierucin 615, 647.
 Dieselmotorenöl (Schmieröl), Lieferbedingungen 346, 352, 355, 357.
 — (Treiböl) 253f., s. auch Treiböl.
 — — aus Braunkohlenteer 538.
 — — Flammpunkt 71.
 — — Lieferbedingungen 255, 350.
 — — Oberflächenspannung 193.
 — — aus Schieferteer 547.
 — — aus Steinkohlenteer 255, 581.
 — — Verdampfungswärme 192.
 — — Zündpunkt 71.
 Dietrich- und Conrad-Verfahren zur Wasserbestimmung in Kraftstoffen 205.
 Digitonin, Verbindungen mit Sterinen 635, 636, 637, 730, 731.
 Diglyceride 641, 721.
 — Acetylzahl 780, 782, 784.
 Diglyceride, Beziehung zur Ranzigkeit 653, 654.
 — in kaltgerührten Seifen 857.
 Löslichkeit 742.
 in ranzigen Fetten 615, 782.
 Dihydrocholesterin 636.
 Dihydro-dibrom-abietinsäure 612.
 — -dichlor-abietinsäure 612.
 Di-isoamyl 529.
 Di-isobutylen 516.
 Di-isopropyl 529.
 Dijodol 941.
 Dikafett 786.
 Dilatometer 7.
 — zur Messung der Schmelzausdehnung von Fetten 745, 826.
 Dilinoleo-linolenin 644.
 Dimethyl-äthyl-cyclohexan 133.
 — -äthyl-cyclopentan 133.
 — -anilin 265.
 — -butan 132.
 — -cyclohexen 516.
 — -cyclopentan 529.
 — -diäthyl-äthylen 507.
 — -fumarsäure 507.
 — -furan 497.
 — -hexahydrobenzol-tricarbonsäure 613.
 — -naphthalin 524, 567.
 — -penten 515.
 — -phenanthren 613.
 — -propan 131.
 — -sulfat zur Trennung der Kohlenwasserstoffe 209.
 — -sulfatzahl 209.
 — -tetrahydro-furan 594.
 Dimorphie der Glyceride 642.
 Dimrothsche Reaktion 576.
 Dinitro-benzol 522.
 — -mesitylen 522.
 — -toluol 522.
 — -xylol 522.
 Dioleopalmitin 646, 789.
 Dioleo-stearin 646.
 Dioxyceton 839.
 Dioxybehensäure 625, 712.
 Dioxy-dextro-pimarsäure 612.
 Dioxystearinsäure, Acetylzahl 781.
 — aus Elaidinsäure 625.
 — Hydroxylzahl 781.

Sachverzeichnis.

- Dioxydstearinsäure aus Öl-
säure 625, 712.
— aus Ricinusöl 631, 716.
— in Türkischrotöl 902.
Dipalmitostearin 644, 646.
Dipenten 600, 602, **610**.
Diphenyl-äthylen 507.
Diphenylenoxyd 567, 568.
Diphenylsulfid 554.
Diphenylhydrazin 265.
Diphtheriebacillussfett 690.
Dipolmoment 754.
Dippelsches Öl 548, 598.
Diricinolsäure 631, 902.
Dircsenit 544.
Dispersion 89.
— von Fetten und Fett-
säuren 750, 751.
Dissoziation von Fett-
säuren 752.
— des Wassers 865.
Distearin 648.
Distyrol 507.
Disulfide im Braunkohlen-
teer 504.
— Nachweis in Benzin 218.
Divulson 830.
D.O.C.- (Direct oil corro-
sion-) Test 335.
Dochte von Kerzen 543.
Doctorlösung zur Benzin-
raffination 178.
Doctor-Test 217, 218.
Dodecan 132.
Dodecanaphthene 133.
Dodecensäure 626, 627.
Dodecylen 514.
Döglingtran 616, **946, 947**,
948.
— Verhalten bei der Ver-
seifungsprobe 114.
Dokosan im Erdöl 132.
— in Montanwachs 971.
Dokosanaphthen 134.
Dokosan-disäure 632.
Dokosanöl 634, 781.
Dokosansäure s. Behen-
säure.
Dokosapentensäure s. Clu-
panodonsäure.
Dokosensäure 626, 627,
807, s. auch Brassidin-
säure, Erucasäure.
Domingo-Bernstein 923.
Doppelbindung, Refrak-
tionsäquivalent 87.
Doppelter Schmelzpunkt
von Glyceriden 642, 741.
Dorschleberöl (Dorschtran)
631, 808, s. auch Leber-
tran.
Dorschleberöl (Dorschtran)
geblasen 927.
— — Gewinnung 696.
— — als Lederfett 931.
— — Sulfonierung 901.
— — Vitamingehalt 675,
676, 677.
Dossor-Erdöl 137, 141.
Dotriakontan 132, 950.
Dotriakontansäure 620.
Dowsches Duktilometer
415.
Dracorubinreaktion 207.
Drahtseilfette 388.
Drahtseilöle 343.
Drehtrommelteer 509, 560.
Drehvermögen, optisches
(Polarisation) 90f.
— von Fetten 749, 750.
— von Fettsäuren 633.
— von Sterinen 635, 636,
637.
— von Terpentinöl und
Ersatzstoffen 610.
— von unverseifbaren
Fettbestandteilen 639,
640.
Dreiergemische 183.
— Octanzahl 222.
Drewinöl 789.
Druckbitumen 521.
Druckdestillation 177, 248,
s. auch Crackung.
Druckfarben 908.
Dry distilled wood turpen-
tine 600.
Duktilität, Bestimmung
415, 416.
— verschiedener Bitumina
404, 405.
Duktilometer nach Dow
415.
Durchschlagsfestigkeit 92,
265f.
Durchtrocknen 911.
Dynamische Zähigkeit 8.
Dynamitglycerin 836.
— Eigenschaften 838.
— Prüfung 851.
Dynamool, Lieferbedin-
gungen 345, 352, 354,
357.
Edeleanu-Extrakte 329.
— — als klopfeste Treib-
stoffe 236, 237.
— -Raffinate 236.
— — als Transformatoren-
öle 259.
— -Verfahren 145, 174.
Edelmetall-Katalysatoren
698, 821.
Efeusamenöl 627.
Effektzahl 245.
Eggertz-Röhren 212.
Eieröl 640, **804**.
Eigelb in Lederfett 930.
— Nachweis in Margarine
817.
— Phosphatidgehalt 668.
Eigelb-lecithin 671, 672.
— -präparate 811.
Eigenfrequenzen der Fett-
säuren 753.
Eikosan 132.
— -disäure 632.
Eikosanol 634, 781.
Eikosansäure **620**, 622, 629,
792, s. auch Arachin-
säure.
— Gitterkonstante 618.
— Synthese 717, 718, 719.
Eikosansäure-äthylester
621.
— — Gitterkonstante 618.
— -anhydrid 621.
— -methylester 621.
Eikosapentensäure 807.
Eikosatetraensäure (Ara-
chidonsäure) 630.
Eilecithin 669.
Einbrennen von Leder-
fetten 930.
Einsäurige Glyceride 615,
641, 645, 720.
Eironit 976.
Eisenpentacarbonyl 184,
215.
Eisenseifen, Einfluß auf
Mackey-Test 897, 898.
— zum Naphthensäure-
nachweis 438, 439.
— in Schmierölrückstän-
den 360, 361.
Eisessig zur Mol.-Gew.-Be-
stimmung, Konstanten
98, s. auch Essigsäure.
Eismaschinenöle, Liefer-
bedingungen 344, 356,
357.
Eiweißdifferenzierungs-
methode 732.
Eiweißstoffe als Emulga-
toren 465.
— in Fetten 727.
— als Katalysatorgifte
823.
Elaeis guineensis 695.
Elaeostearin 738.
Elaeostearinsäure 616, 624,
641, 683, 801.

- Elaeostearinsäure, Eigenschaften 626, 627.
 — Einheitlichkeit 625.
 — Geruch 640.
 — Jodzahl 765, 769, 770.
 — — partielle 773, 774.
 — Konfiguration 630.
 — Konstitution 626, 629.
 — Reindarstellung 715, 716.
 — Rhodanzahl 773, 775.
 — Selektive Absorption 753.
 — Veränderung beim Eindicken 666, 667.
 — — beim Trocknen 663.
 Elaeostearin-hexabromid 629.
 — -tetrabromid 668.
 Elaidinierung 625, 719.
 Elaidin-Reaktion 732.
 Elaidinsäure 626, 820.
 — Herstellung 625, 719.
 — Jodzahl 768.
 — Konstitution 628.
 — Leitfähigkeit 681.
 — Rhodanzahl 775.
 — Verbrennungswärme 625.
 Elaidinsäure-äthylester 627.
 — -anhydrid 679, 680, 681.
 Elaineifen 856.
 Elaterit 442, 446, 451.
 Elektrisch behandelte Öle 372, s. auch Voltale.
 Elektrische Durchschlagsfestigkeit 92, 265f.
 — Erregbarkeit 93, 202f., 859.
 — Leitfähigkeit 93f., s. Leitfähigkeit.
 — Prüfungen 92f.
 Elektrolytkupfer, Wärmeleitung 78.
 Elektromotorenöl, Lieferbedingungen 345, 354, 357.
 Elementaranalyse 99f.
 Elemi 924.
 Elliott-Flammpunktsprüfer 56, 57.
 Emaillefarben 915.
 Emba-Erdöl 142, 291, 319.
 Emulgatoren für Lederfett 930.
 — für Wollschmalzen 896.
 Emulgierbare Öle 397f., 900, 930, 931.
 Emulgierbarkeit, Prüfung 367, 368, 369, 370, 371, 400.
 Emulgierungsvermögen von Seife 866.
 Emulsionen für Straßenbau s. Asphaltemulsionen.
 — Verwendung von Saponin als Emulgator 892.
 Zerstörung 42, 144, 145.
 Emulsionsbildung 42, 363.
 Emulsionsfette 380.
 Emulsionszylinderöle 376.
 Emulsoide 861.
 Endomyces vernalis 683, 684.
 Engler-Heusler-Verfahren zur Schwefelbestimmung 105.
 Engler-Höfersche Theorie 147.
 — -Holde-Bestimmung von Paraffin im Erdöl 171.
 Englerdestillation von Benzin 194.
 — von Erdöl 161f.
 Englergrad, Definition 20.
 — Umrechnung auf abs. Zähigkeit 24, 25.
 — — auf Barbey-Fluidität 36.
 — — auf Redwood- und Sayboltsec 32, 33, 34.
 Englerviscosimeter 20f.
 — — für Standöl 913.
 — — vierfaches 23.
 Enkaustikfluat 976.
 Entbituminierte Kohle 521.
 Entenwal 948.
 Entfärbungsvermögen von Bleicherden 978.
 Entgerbung 932.
 Entladungsmethode nach Siemens 94.
 Entscheidungssstoffe in Ölen 121.
 Entschwefeln von Erdöl 145.
 Entstehung der Fette 682f.
 — — Abhängigkeit vom Klima 685, 686.
 Enzyme als Ranziditätsursache 651.
 Eötvössche Regel 752.
 Epihydrinaldehyd in ranzigen Fetten 655, 656, 657, 659.
 Epihydrinalkohol 720.
 Equilibrium boiling point 196.
 Erbsen, Phosphatidgehalt 668.
 Erdgas 128, 130, 177.
 Erdmann-Verfahren zur Paraffinbestimmung 173, 300, 536.
 Erdnüsse, Fettgehalt 723.
 Erdnuß-Hartfett 825.
 Erdnußöl 619, 621, 631, 645, 725, 732, 793, 811, 812.
 — Benetzungswärme an Eisen 324.
 — Dielektrizitätskonstante 97.
 — Eigenschaften 792, 793.
 — gehärtetes 825.
 — Gewinnung 694.
 — hochmolekulare Fettsäuren 622.
 — in der Kosmetik 942, 943.
 — kritische Lösungstemperatur 743.
 — — der Fettsäuren 744.
 — Nachweis 733, 734.
 — Oberflächenspannung 39.
 — Reinigung 694.
 — in Seifen 856, 875, 876.
 — Spez. Gew., Korrektion 744.
 — Steringehalt 637.
 — Sulfonierung 901.
 — Verwendung 694, 811, 812.
 — für Wollschmalzen 896.
 Erdnußschmalz 812, 825.
 Erdnuß-Weichfett 825.
 Erdöl, Abfall-Laugen 433.
 — Abfallsäuren 432.
 — Aromatische Kohlenwasserstoffe 129, 134.
 — — Bestimmung 173f.
 — Asphaltgehalt 141, 143, 164.
 — — Bestimmung 165f.
 — Ausdehnungskoeffizient 152.
 — Chemische Prüfungen 151f.
 — — Zusammensetzung 129f.
 — Cracken 144.
 — Destillation 144, 154f.
 — Destillationsabfälle 429, 430, 431.
 — Destillationsrückstände 402f., s. auch Erdölrückstände.
 — Eigenschaften 138f.
 — Einteilung 137, 138.
 — Elementaranalysen 130.

- Erdöl, Entschwefeln mit Silica-Gel 145.
 — Entstehung 146f.
 — — Anorganische Theorien 146.
 — — Bedeutung der optischen Aktivität 150, 151.
 — — aus Cholesterin 150.
 — — Deckschichtentheorie von Taylor 148, 149.
 — — Engler-Höfersche Theorie 147.
 — — Organische Theorien 147f.
 — — nach Stadnikoff 149.
 — Flammpunkt 153.
 — als Flotationsöl 974.
 — Formolitreaktion 173.
 — Fremdstoffe 154.
 — Gehalt an Paraffinkohlenwasserstoffen 131f.
 — gemischtbasisch 138.
 — Gewinnung 128f.
 — Heizwert 153.
 — Heliumgehalt im Erdgas 130.
 — hybridbasisch 138.
 — Hydrieren 144.
 — naphthenbasisch 137.
 — Naphthengehalt 137.
 — Naphthensäuregehalt 136.
 — Opt. Aktivität 150.
 — — Eigenschaften 154.
 — paraffinbasisch 137.
 — Paraffinbestimmung 169f.
 — Paraffingehalt 141, 143, 171, 291.
 — Physikalische Eigenschaften 138f., 151f.
 — Physiologische Eigenschaften 175.
 — Picenfraktion 429.
 — Probedestillation 154f.
 — Radiumgehalt 130.
 — Raffination 144, 155f.
 — Raffinationsabfälle 431f.
 — Säureharze 431.
 — Schmierölgehalt 138, 139, 140, 141, 158, 159.
 — Schwefelgehalt 131.
 — Siedeanalyse 154f.
 — — A.S.T.M.-Vorschrift 162, 163.
 — — I.P.T.-Vorschrift 162.
 — — zollamtliche Vorschrift 163, 164.
 Erdöl, Siedeanalyse nach Engler-Ubbelohde 161f.
 — Spez. Gew. 152.
 — — Wärme 73, 153.
 — Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 129.
 — — Bestimmung 173f.
 — Vanadinegehalt 130.
 — Verarbeitung 144f.
 — Verwendung 145.
 — Vorkommen 128f.
 — Wasserdampfdestillation 155f.
 — Wassergehalt 154.
 — Weltproduktion 129.
 — Zerlegung, chemische 131.
 — Zollamtliche Klassifizierung 146.
 — Zwitterbasisch 138.
 Erdölaspalt 311, 402f., s. auch Asphalt, Erdölrückstände.
 — Aschengehalt 427.
 — — Bestimmung 120.
 — Asphaltogensäuren 426.
 — Brechpunkt 404, 405, 411.
 — Duktilität 404, 405, 415, 416.
 — Elementaranalyse 452.
 — Erhitzungsprüfung 416, 417.
 — Erstarrungspunkt 411.
 — Erweichungspunkt 404, 405.
 — — Bestimmung nach Kraemer-Sarnow 408.
 — — Bestimmung, Ring und Kugel 409.
 — Fadenlänge 46, 404, 405, 410.
 — Fixed carbon 417.
 — Flammpunkt 404, 405.
 — geblasener 403, 416, 422.
 — Härte (Penetration) 404, 405, 412, 413.
 — Kohlenstoff, freier 404, 405, 407.
 — — Bestimmung 563.
 — Koksgehalt 417.
 — Malencovič-Reaktion 422.
 — Paraffingehalt 404, 405, 428.
 — — Bedeutung für die Brauchbarkeit als Bindemittel 402, 418.
 — — Bestimmung 418f.
 Erdölaspalt, Paraffinkohlenwasserstoffe 427, 428.
 — Säurezahl 426.
 — — der Destillate 421.
 — Schwefelgehalt 404, 405, 427.
 — Spez. Gew. 407.
 — Sulfonierung 424.
 — Technische Eigenschaften 404, 405.
 — Terminologie 403.
 — Tropfpunkt 404, 405, 410.
 — Unterscheidung von Naturaspalt 426f., 452, 453, 454.
 — Verdunstungsverlust 404, 405, 416, 417.
 — Verkokungsrückstand 417.
 — Verseifungszahl 427.
 — Zerlegung durch fraktionierte Lösung 404, 406, 452, 453.
 — Zusammensetzung 452.
 Erdöle, Deutsche, Eigenschaften 143.
 Erdölharze in Erdölaspalt 404, 405, 406, 453.
 — in Erdwachs 467.
 — in rohen Erdölen 135, 141.
 — in Schmierölen 330.
 Erdölparaffin s. Paraffin.
 — Unterscheidung von Braunkohlenteerparaffin 539.
 Erdölpech s. Erdölaspalt, Erdölrückstände.
 Erdölrückstände, Braunkohlenteerpech, Nachweis 425, 426.
 — chemische Zerlegung 404, 405, 406.
 — Fettpech, Nachweis 420, 421, 423.
 — Fließprobe (Flow-Test) 414.
 — Float-Test 404, 405, 413, 414.
 — Holzteerpech, Nachweis 423.
 — kolloider Zustand 406, 407.
 — Kolophonium, Bestimmung 428, 429.
 — Nachweis in Ceresinen 479.
 — Naturaspalt, Nachweis 426, 427, 428, 429.

- Erdölrückstände,
 Schwimmprobe 413, 414.
 — Spez. Gew. 73.
 — Spez. Wärme 73.
 — Steinkohlenteerpech,
 Nachweis 423, 424.
 Erdpech 443.
 Erdwachs (Ozokerit) 467f.,
 s. a. Ceresin.
 — — Crismerzahl 743.
 — — Ausbeute an Ceresin
 474.
 — — Eigenschaften 467.
 — — Entstehung 467,
 468.
 — — aus Erdöl 468f.
 — — Vorkommen 467.
 — — in Vaseline 468.
 — — Verarbeitung auf
 Ceresin 470.
 — — Zollbehandlung 468,
 474.
 — — in Zylinderölen 468.
 Ergosterin 636.
 Ergosterin 636, 637, 684.
 — Acetylzahl 781.
 — Farbenreaktionen 637,
 739.
 — Hydroxylzahl 781.
 — Konstitution 636.
 — Überführung in Vita-
 min D 677, 678.
 — Unterscheidung von
 Cholesterin 637, 739.
 Ergosterinmaleinsäure 637.
 Erhitzungsprobe für As-
 phalte und Pech 416,
 417.
 — für Bienenwachs 954.
 — für Fette 724, 725.
 — für Schmieröle 327,
 328.
 — für Transformatorenöle
 328, s. a. Alterungs-
 neigung.
 Erregbarkeit, elektrische
 93, 202f.
 Erstarrungspunkt, Be-
 stimmung, Vergleich
 verschiedener Verfahr-
 ren 298, 748.
 — von Fetten und Fett-
 säuren 746, 786f.
 — von Fettsäuren, Be-
 stimmung 746f.
 — — — nach Dalican 747.
 — — — nach Finkener
 747.
 — — — nach Shukoff
 (deutsche Einheits-
 methode) 296.
 Erstarrungspunkt von Fett-
 säuren, Bestimmung
 nach Wolfbauer 477.
 — von Ölen (Stockpunkt)
 46f.
 — — — Bestimmung 48f.
 — — — Bestimmung,
 amerikanische Methode
 53f.
 — — — englische Me-
 thode 52, 53.
 — — — italienische Me-
 thode 52.
 — — — im Reagensglas
 49.
 — — — nach Richtlinien
 50.
 — — — U-Rohrverfah-
 ren (Reichsbahn) 51.
 — von Paraffin, Bestim-
 mung, amerikanische
 Methode 296.
 — — — im Capillarrohr
 298.
 — — — englische Me-
 thode 296.
 — — — galizische Me-
 thode (rotierendes
 Thermometer) 298.
 — — — Hallesche Me-
 thode 297.
 — — — nach Shukoff
 296.
 Erucasäure 616, 624, 687,
 795, 799.
 — Abscheidung zum Rüb-
 ölnachweis 737.
 — Additionsprodukte mit
 unterjodiger Säure 767.
 — Bleisalz, Löslichkeit
 701, 703.
 — Bromierung 711.
 — Bromjodadditionspro-
 dukte 769.
 — Eigenschaften 626, 627.
 — Hydrierung 719, 822.
 — Jodzahl 765, 768.
 — Konfiguration 625.
 — Konstitution 629.
 — Leitfähigkeit 681.
 — Oxydation 712.
 — Ozonisierung 629.
 — Reindarstellung 716.
 — Reinigung durch Li-
 thiumfällung 708, 716.
 — Rhodanid 775.
 — Rhodanzahl 775.
 — Thalliumsals, Löslich-
 keit 703.
 — Trennung von gesät-
 tigten Säuren 700, 704.
 Erucasäure, Umlagerung
 in Brassidinsäure 625,
 719.
 — Verbrennungswärme
 625.
 — Zinksalz zur Reinigung
 707.
 Erucasäure-äthylester 627.
 — Hydrierung 719, 822.
 — Viskosität 751.
 Erucasäure-anhydrid 679,
 680, 681.
 — Leitfähigkeit 681.
 Erucasäure-methylester
 627.
 Erucin s. Trierucin.
 Erweichungspunkt 44, 45.
 — Bestimmung, Kraemer-
 Sarnow-Verfahren 408.
 — — Ring- und -Kugel-
 Verfahren 409.
 Erzaufbereitung, Öle für
 973, 974.
 Eschweger Seife 857.
 Eschka-Rothe, Schwefel-
 bestimmung 103.
 Espenteer 597.
 Essence 177.
 Essigester s. Essigsäure-
 äthylester.
 Essigsäure 629, 719.
 — Bestimmung 489, 783.
 — Eigenschaften 620.
 — in Fetten 621, 801.
 — in Gheddawachs 956.
 — in Holzteer 593, 595.
 — in Terpentinöl 600.
 Essigsäure-äthylester 621.
 — in Lacken 918, 921.
 — in Seifen 859.
 Essigsäure-anhydrid 621.
 — zur Acetylierung 780,
 782f., 841, 843.
 — Löslichkeit 783.
 Essigsäure-ester verschiede-
 ner Hydroxylverbin-
 dungen, Mol.-Gew.,
 Verseifungszahlen 781.
 Essigsäure-methylester 621.
 Esso 179.
 Ester im Braunkohlenteer
 502f.
 — flüchtige, in ranzigen
 Fetten 654.
 Esterzahl 112, 757.
 — Berechnung des Gly-
 ceringehalts aus 832.
 — Berechnung des Lacton-
 gehalts aus 833.
 Estolide 631, 716, 756, 757,
 782.

- Estolide, Bestimmung 833.
 Ethylfluid 184, 223, s. a. Tetraäthylblei.
 Ethylgasoline 179, 184.
 Eucerin 940, 943, **961**.
 Eucerinum anhydricum 961.
 Eucobenzin 191, 192, 193.
 Eucobenzol 192, 193.
 Eugenol 602.
 Eukalyptusöl zur Erzaufbereitung 974.
 Evers-Schmidt-Methode 277.
 Exaltation der Molekularrefraktion 87, 666, 751.
 Explosionsbereich von Luft-Brennstoffgemischen 201, 202.
 Explosionsgeschwindigkeit von Benzin 202.
 Explosionsgrenzen, Beziehung zum Flammpunkt 55.
 Explosionsmotoren-Kraftstoffe, Anforderungen 180f.
 Explosionsmotoren-Schmieröle, Anforderungen 346, 347, 350, 351, 352, 353, 355, 357.
 Extraktion von Montanwachs 968.
 — von Ölsaaten 691, 692, 723.
 Extraktionsbenzin 179.
 Extraktionsbutter (Kakao-butter) 695, 788, 819.
 Extraktionsknochenfett 696.
 Extraktions-Lösungsmittel 691.
 — Bestimmung in Rohfetten 725.
 Extraktionswachs 949, 955.
 Fadenkorrektur 161.
 Fakalfett 696.
 Faktis 937f.
 — Anforderungen 937.
 — brauner 937, 938.
 — Herstellung 937.
 — weißer 937, 938.
 — Untersuchung 937f.
 Fahrion-Methode zur Bestimmung des Unverseifbaren 728.
 Faragher-Morrell-Levine-Verfahren für Benzinanalysen 213.
 Farben (Ölfarben) 915, s. Ölfarben.
 Farbenbenzol 573.
 Farbenreaktionen einzelner Stoffe s. diese.
 Farbmesser s. Colorimeter.
 Farbstoffe, künstliche, in Bienenwachs 949.
 — — in Fetten 736, 737.
 — — in konsistenten Fetten 379, 381, 385.
 — — in Mineralölen 121, 285.
 — — in Speisefetten 811, 814, 815.
 — — in Vaseline 310.
 — natürliche, in Erdöl 136.
 — — in Fetten 640.
 Farbzahlen nach Saybolt 233.
 — Vergleich verschiedener 234.
 Farnsteinersches Verfahren zur Fettsäuretrennung 702.
 Faßschmiere 930.
 Faulschlamm als Urmaterial des Erdöls 148.
 Feinseifen s. Toiletteseifen.
 Feintalg (Speisetalg) 811, 812, 818.
 Fellenberg-Reaktion ranziger Fette 657.
 Fenchon 602.
 Fenchylalkohol 398, 601.
 Fermente, fettbildende 684, 685.
 — fettspaltende (Lipasen) 688, 690, 793, 830.
 — als Ranziditätsursache 651.
 Fermentglycerinwässer 835.
 Fermentolglycerin 835.
 Ferrocyanwasserstoffsäure, zur Ketonabscheidung 500.
 Feste Fremdstoffe in Ölen, Bestimmung 119, 120.
 Fettansatz von Seifen 854, 855.
 — Ermittlung 875, 876.
 Fettalkohole s. Alkohole, höhere.
 Fette (fette Öle) 615f., 786f.
 — A- und B-Zahl 761.
 — Abbau 649f., 687f.
 — Abfall- 944.
 Fette, Absorption, selektive 753.
 — aus Abwässern 696.
 — Acetylzahl 780f.
 — Äthylesterzahl 763.
 — Alkohole in — 633, 634, 635, 636, 637, 638.
 — Alkoholyse 648, 649.
 — Analyse 700f., 724f.
 — Angriff auf Zement 976.
 — ätherische Öle 727.
 — Ätherlösliches 726.
 — Ätherzahl s. Esterzahl.
 — Aufbau, chemischer, s. Fette, Synthese, Zusammensetzung.
 — — physiologischer 686f.
 — Ausdehnungskoeffizient 744, 745.
 — Autoxydation 650, 660f., 897.
 — Bestandteile 617f., s. a. Fette, Zusammensetzung.
 — Biologische Identifizierung 723.
 — Bleichung 693, 694, 978, 979.
 — Brechen 727.
 — Brechungsexponent 750, 786f., 816.
 — Chemische Kennzahlen 786f.
 — — Bestimmung 754f.
 — Cholesteringehalt 637.
 — Crismerzahl 743.
 — Desodorierung 693, 694.
 — Destillationszahl 763.
 — für Diabetiker 810.
 — Dielektrizitätskonstante 97, 754.
 — Dipolmoment 754.
 — Dispersion 750, 751.
 — Eigenschaften (Tabellen) 785f.
 — Einteilung 616.
 — Eintrocknen 660f., s. a. Leinölfirnis.
 — Entsäuerung 692, 693.
 — Entstehung 682f.
 — Erstarrungspunkt, Bestimmung 746.
 — Esterzahl, Bestimmung 112, 757.
 — Extraktion 691, 692.
 — Farbe 749.
 — Farbstoffe, künstliche 736, 815.
 — — natürliche 640.

- Fette, feste 616, 786, 788, 790, 802, 804.
 — Pyknometrische Dichtebestimmung 4.
 — Fettsäuren, Art 617f.
 — Bestimmung 729, 755, 756.
 — geblasene s. Geblasene Öle.
 — gehärtete s. Gehärtete Fette.
 — Gesamtfett 726.
 — Gesamtfettsäuren 729.
 — Gewinnung 691f.
 — Giftigkeit 690.
 — Glyceride, s. diese.
 — Härtung, s. Gehärtete Fette.
 — halogenierte 941, 942.
 — in Seifen 854.
 — Hehnerzahl, Bestimmung 758.
 — Hexabromidzahl, Bestimmung 777f.
 — Hydrierung s. Gehärtete Fette.
 — Hydrierzahl, Bestimmung 779, 780.
 — Hydrolyse 647, 829.
 — Hydroxylzahl, Bestimmung 780f.
 — Jodzahl, Bestimmung 764f.
 — Kennzahlen, quantitative chemische 754f., 786f.
 — in der Keramik 975.
 — Kirschnerzahl 763.
 — Kohlenwasserstoffe in 638, 639.
 — konsistente s. Konsistente Fette.
 — von Landtieren 802f.
 — Laurinsäurezahl 763.
 — Lecithingehalt 668.
 — Löslichkeit 742f.
 — Lösungstemperatur, kritische 743.
 — Magnesiumzahl 763.
 — Mineralöl, Nachweis 113.
 — Mineralöl-Mischungen s. Compoundierte Öle.
 — Molekulargewicht 98, 665, 666, 758.
 — Molkohäsion 754.
 — Nachweis 113, 724.
 — Nebenbestandteile 615, 617, 635f., s. a. Phosphatide, Sterine, Vita-
- Fette, Nomenklatur 615, 616.
 — Oberflächenspannung 39, 752.
 — optisches Drehvermögen 749, 750.
 — Oxydation zur Konstitutionsaufklärung 643, 644, 645.
 — spontane 650, 660f.
 — Oxysäurenbestimmung 729, 730.
 — Paraffin, Nachweis 113.
 — Pflanzliche feste 786f.
 — Nachweis in tierischen 730.
 — nichttrocknende Öle 790f.
 — schwachtrocknende Öle 794f.
 — trocknende Öle 798f.
 — Pharmakologie 686f.
 — pharmazeutische Verwendung 940f.
 — Physiologie 686f.
 — Physikalische Eigenschaften und Prüfungen 742f.
 — Phytosteringehalt 637.
 — Phytosterinprobe 730, 731.
 — Polenske-Zahl, Bestimmung 758.
 — Polymerisation 664f., 927, s. a. Leinölstandöl.
 — Probenahme 122f.
 — Prüfung 724f.
 — auf einzelne fette Öle 733f.
 — Raffination 691f.
 — Raffination, Verlustfaktor 944.
 — Raman-Effekt 753, 754.
 — Ranzidität 649f.
 — Reichert-Meißl-Zahl, Bestimmung 758.
 — Resorbierbarkeit 687, 688.
 — Rhodanzahl, Bestimmung 773.
 — Riechstoffe, künstliche 727, 817.
 — natürliche 640, 641.
 — Säuregehalt 692, 693.
 — Säurezahl 755.
 — Sauerstoffaufnahme 650, 660f.
 — Schmelzpunkt, Bestimmung 745, 746.
- Fette, Schmelzpunkt, doppelter 642.
 — für Schmierzwecke 315, 316, 344f.
 — von Seetieren 806f.
 — für Seifen 854f.
 — Sersgersche Reaktion 732.
 — Silberzahl 763.
 — Spaltung 647, 829f.
 — Spaltungsgrad 832.
 — Speise- 810, s. a. Speisefette.
 — spez. Gew. 744, 786f.
 — spez. Wärme 748.
 — Steringehalt 637.
 — Sulfonierung 901, 902.
 — Synthese, chemisch 719f.
 — biologisch 682f.
 — für Textilzwecke, s. Türkischrotöl, Wollschmälzöle.
 — tierische 802f.
 — Technologie 691f.
 — Titertest 746.
 — Trocknung 660f.
 — Umesterung 648, 649.
 — Untersuchung, systematische 724f.
 — Unverseifbare Bestandteile 632f.
 — Unverseifbares, Bestimmung 114, 115, 728.
 — Nachweis 113.
 — Vakuumdestillationszahl nach Kronstein 763.
 — Verarbeitungsprodukte 810f.
 — Verbrennungswärme 815.
 — Verdauung 687f.
 — Verseifbares Gesamtfett 728.
 — Verseifung 647.
 — Verseifungszahl, Bestimmung 112, 756.
 — Verunreinigungen 725, 726, 727.
 — Verwendung 694f., 810f.
 — Viskosität 751, 752.
 — Wärmeleitvermögen 78.
 — Zusammensetzung 615f., 787f.
 — Ermittlung 642f., 700f.
 Fettextraktionsmittel 179, 610, 691.

- Fettfleckprobe 321, 381.
 Fettgasteer s. Ölgasteer.
 Fettgehalt, Bestimmung in Butter u. dgl. 813.
 Fettgehalt von Ölsaaten und Ölfrüchten 723.
 — — Bestimmung 722, 723.
 Fethärtung s. Gehärtete Fette.
 Fetthefe 684.
 Fettlicker 930, 933.
 Fettlöser in Seifen 886.
 Fettlösungsmittel **691**, 858, 859, 869.
 Fettpoch 420, 834.
 — Acroleinprobe 421.
 — Bestimmung des Unverseifbaren 835.
 — Destillationsprobe 421.
 — Kupfergehalt 422.
 — Löslichkeit 596.
 — Unterscheidung von Naturasphalt 421, 422.
 — — von anderen Pechen 421, 422.
 — Verseifungszahl 422.
 Fettsäure-äthylester, Eigenschaften 621, 627, 633.
 — Gitterkonstanten 618.
 — Herstellung aus den Fetten 648, 771.
 — — aus den Fettsäuren 717, 874.
 — Verdaulichkeit 687.
 Fettsäure-anhydride 679f., 763, 783.
 — Darstellung 679.
 — Eigenschaften 621, 680.
 Fettsäure-celluloseester 681, 682.
 Fettsäure-diglyceride 615, 647, 648, 653, 654, 782, 784.
 — Isomerie 641.
 — Synthese 721, 722.
 Fettsäure-glucosester 681, 682.
 Fettsäure-glykolester 687.
 Fettsäure-methylester 621, 627, 633.
 — zur Acetylzahlbestimmung 784.
 — Herstellung 784, 874.
 Fettsäure-monoglyceride 641, 653, 654, 782, 784.
 — Synthese 721, 722.
 — Umesterung 649.
 Fettsäuren, Abbau nach Hofmann 718.
 Fettsäuren, Abbau nach Ponzio 718.
 — — nach Simonini 718.
 — Abscheidung aus Fetten 728, 729.
 — — aus Seifen 871, 872.
 — — aus sulfonierten Ölen 905.
 — Absorption, selektive 753.
 — Affinitätskonstante 752.
 — Alkalisalze, s. a. Seifen.
 — — Äquivalentleitvermögen 862, 863.
 — Ammoniumsalze 700, 862.
 — Bariumsalze 714, 880.
 — Bestimmung durch Ausätherung 729, 871.
 — — Wachskuchenmethode 872.
 — — volumetrisch 872, 906.
 — Bleisalze 700, 701, 702, 829.
 — Brechungsexponent 620, 627, 633.
 — cyclische, 624, **632**, **633**, s. a. Chaulmoograsäure.
 — Dielektrizitätskonstante 754.
 — Dipolmoment 754.
 — Dissoziation 752.
 — Echte Säureform 617.
 — Eigenleitfähigkeit 752.
 — im Erdöl 135, 436.
 — Erstarrungspunkt (Titer) 787f.
 — — Bestimmung 746f., 833, 834.
 — feste, Trennung von flüssigen 700f.
 — — — Bleisalzverfahren 701, 702.
 — — — nach Farnsteiner 702.
 — — — Thalliumsalzverfahren 703.
 — — — nach Twitchell (Wizöff) 701.
 — — ungesättigte, Nachweis 828; 829.
 — flüchtige (niedere) 653, 758.
 — — Bestimmung 758f., s. a. A-Zahl, B-Zahl, Polenskezahl, Reichert-Meißl-Zahl.
 — Flüchtigkeitsfaktor 710.
 Fettsäuren, freie, Bestimmung 110, 111, 755, 756.
 — — Entfernung 692.
 — — in konsistenten Fetten 384.
 — aus geblasenen Ölen 928.
 — gesättigte 618f.
 — — Eigenschaften 620, 621.
 — — Reindarstellung 713.
 — — Synthese 717, 718, 719.
 — — Trennung von ungesättigten 703, 704.
 — — Vorkommen 619, 621, 622, 623.
 — Gewinnung durch Fettspaltung 829f.
 — — durch Oxydation von Kohlenwasserstoffen 697f.
 — Giftigkeit 691.
 — Gitterkonstanten 618.
 — Halogenadditionsprodukte 767, 769, 941, 942, s. a. Fettsäuren, ungesättigte, Bromierung.
 — Harzsäuren, Unterscheidung 873, 874.
 — Kalisalze, Gitterkonstanten 618.
 — Kohlenhydratester 681, 682.
 — Konstitution 617.
 — Kupfersalze, Löslichkeit 438, 439.
 — Lithiumsalze 700, 707, 708.
 — Löslichkeit 742, 743.
 — Magnesiumsalze, Löslichkeit 438, 700, 704, 708.
 — Mangansalze als Trockenstoffe 909.
 — Mittleres Mol.-Gew. 757.
 — Molekulardispersion 751.
 — Molekularrefraktion 87, 750.
 — Molekularvolumen 744.
 — in Nadelholztee 595.
 — Naphthensäuren, Unterscheidung 438, 439, 440.
 — Natriumsalze s. Seifen.
 — Oberflächenspannung 620, 752.

- Fettsäuren, Optische Aktivität 633, 749.
- Oxysäuren 631, s. auch Lanocerin säure, Oxy säuren, Ricinolsäure.
 - Parachor 752.
 - Physikalische und physikalisch-chemische Prüfungen 742 f.
 - Pseudoform 617.
 - Ramaneffekt 754.
 - Rhodanide 775.
 - Röntgenspektren 618.
 - Schmelzpunkt 620, 626, 632.
 - — Bestimmung 745.
 - Schmierkraftverbesserung durch 316.
 - Siedepunkte 620, 626, 632.
 - Spez. Gew. 620, 626, 632.
 - Spez. Wärme 748, 749.
 - Sulfonierung 901, 902.
 - Synthese 717 f.
 - Thalliumsalze 703.
 - Trennung durch fraktionierte Destillation 709.
 - — — Fällung 701, 702, 707, 708.
 - — — Krystallisation 707.
 - — — Wasserdampfdestillation 710.
 - ungesättigte 624 f.
 - — Bromierung 711.
 - — Eigenschaften 626, 627, 632, 633.
 - — Elaidinierung 625, 719.
 - — Hydrierung 624, 719.
 - — indirekte Bestimmung 713.
 - — Kalischmelze 629, 719, 734.
 - — Konfiguration 625, 630.
 - — Konstitutionsforschung 628 f.
 - — Oxydation 712.
 - — Ozonisierung 628, 629.
 - — Reindarstellung 714, 715, 716, 719.
 - — Trennung voneinander 711 f.
 - — — von gesättigten durch Bromierung 703.
- Fettsäuren, ungesättigte, Trennung durch Oxydation 704.
- Vorkommen 627, 633.
 - Veresterung 717, 874.
 - Viscosität 620, 751.
 - wasserlösliche 872.
 - wasserunlösliche, Bestimmung (Hehnerzahl) 758.
 - Zinksalz 707.
 - — zweibasische 631, 632, 787.
- Fettsäurenitrile 545, 717, 718.
- Fettsäure-sterinester 637, 638.
- Fettsäure-triglyceride 641 f.
- 783, s. a. Glyceride.
 - einsäurige aus natürlichen Fetten 645.
 - gemischtsäurige aus natürlichen Fetten 646.
- Fettschwefelsäuren 402, 829, 902, 903.
- Analyse 904 f.
- Fettspalter 431, 647, 830.
- Fettspaltung 647, 829 f.
- Feueregefährlichkeit s. Brennpunkt, Flamm punkt, Mackey-Test.
- Feuerkohle 482.
- Fichtenharz s. Kolophonium.
- Fichtenscharrharz 924, 925.
- Filmabreißapparate 40.
- Filmbildung trocknender Öle 660 f.
- Filme, Verflüssigung 662.
- Verhalten beim Erhitzen 660.
- Filtered Cylinder Oils 313.
- Finkeners Verfahren zur Erstarrungspunkt-Bestimmung 747, 748.
- Firnis s. Leinölfirnis.
- Fischleberöle 696, 808.
- Fischmehlfütterung, Einfluß auf Tranreaktion von Rinderfett 740.
- Fischöl (-trane) 696, 728, 806 f.
- gehärtete 638, 825, 826, 827.
- Fischtalg 809.
- Fixed carbon 417, 451.
- Flachbrenner von Luchaire 236.
- Flammpunkt 55 f.
- Flammpunkt, Bestimmung 56 f.
- — Englische Standardmethode 67.
 - — niedrigflammender Flüssigkeiten 60.
 - — wasserhaltiger Öle 57.
 - brennbarer Flüssigkeiten 200.
 - Definition 55.
 - Einteilung der Gefahrenklassen 55.
 - Luftdruck, Einfluß 58, 59, 152, 153.
 - von Ölmischungen 56.
 - scheinbarer 59.
 - Verdampfbarkeit, Beziehung zur 56, 327.
 - Vergleich verschiedener Apparate 57.
- Flammpunktsprüfer nach Abel-Pensky 57 f.
- — Brenken 63.
 - — Cleveland (A. S. T. M.-Methode) 66.
- der Deutschen Reichsbahn 65.
- nach Elliott 56, 57.
 - geschlossene 56 f.
 - nach Marcusson 63.
 - — offene 56, 63 f.
 - nach Pensky-Martens 61.
 - — Tagliabue 60.
- Fleckwasser (Waschbenzin) 179, 859.
- Flerhenol 901.
- Fliederöl 631.
- Fliegerbenzin, Lieferbedingungen 184 f.
- Octanzahl 222.
 - Siedeverhalten 194.
- Fließprobe (Flow-Test) 414.
- Fließpunkt (amerikanische Kälteprüfung) 53, 54, 55.
- im Tropfpunktsapparat nach Ubbelohde 45, 46.
- Fließschmelzpunkt 745, 746.
- Fließvermögen (Kälteprüfung) 51.
- Float-Test 413.
- Flock-Test 237.
- Floridinöl 939.
- Floridin 396, 512, 693, s. a. Bleicherden.
- Flotation (Schwimmzubereitung) 44, 973, 974.

- Flotel 974.
 Flow-Test 414.
 Flüchtigkeitsfaktor 710.
 Flugmotorenöl, Lieferbedingungen 346, 357.
 Flüssiges Harz 145.
 Fluidität 8.
 — nach Barbey 35, 36.
 Fluoranthren 572.
 Fluoren 556, 567, 568.
 Fluoreszenz von Fetten 724.
 — von Mineralölen, Beseitigung 121, 285, 319.
 — — künstliche Erzeugung 429.
 Fluoride als Konservierungsmittel 814.
 Fluxmittel 402.
 Förderwagenspritzfett 388.
 Foords Selbstentzündungsapparat 69.
 Formaldehyd für Kunstharze 590, 926.
 — Nachweis 206, 814, 887.
 — in ranzigen Fetten 654.
 — Bildung beim Öltrocknen 661.
 Formolit 173.
 Formolitprobe bei Paraffin 300.
 Formolitreaktion bei Naphthensäuren 440.
 Fräser-Verfahren (Torfgewinnung) 549.
 Fraktionierte Desillation s. Destillation.
 Fraktionssschmelzpunkt 737.
 Frankonit 693, 977.
 Frash-Verfahren 145.
 Fresol 484.
 Figus 356.
 Fuel oil 250.
 Füllstoffe in Seifen 857, 867, 868, 869, 871, 872.
 — — alkoholunlösliche 885.
 — — anorganische 884.
 — — organische 885.
 — — wasserunlösliche 884.
 Fünfunddreißig-Prozent-Punkt 194.
 Fullerde 977.
 Fugs (Zentrifugenöl) 354.
 Furfuroreaktion 735.
 Furan 497.
 Fushun-Schiefer 545.
 Fußbodenöle 284.
 Gadoleinsäure 631, 807, 809.
 Gänsefett 619, 646, 804, 812, 818.
 — Steringehalt 637.
 Gärungsglycerin 835, 836.
 — Eigenschaften 837.
 — Glyceringehalt, Bestimmung 846.
 Galambutter 788.
 Galipot (Fichtenharz) 613.
 Galizische Methode (Erstarrungspunkt) 298.
 Galizisches Erdöl 136, 142, 152.
 Galle und Böhm, Jodzahl 208, 454, 768.
 Gallipoliöl 790.
 Gallseifen 859.
 Gardinol 908.
 Gasanstaltsteerpech 423.
 Gasbenzin (aus Naturgas) 177, 178.
 — (aus Braunkohlenteer) 511, 518, 519, 538.
 — — Ketongehalt 497, 498.
 Gas-Lift-Verfahren zur Erdölgewinnung 128.
 Gasöl s. a. Dieselmotorenöl, Solaröl, Treiböl.
 — aus Braunkohlenteer 484, 537 f.
 — — Jodzahl 537, 539.
 — Crackversuche im Laboratorium 248, 249.
 — Destillationsprüfung 248.
 — Effektzahl 245.
 — aus Erdöl 244 f.
 — Flammpunkt 57, 244, 537.
 — Kreosotgehalt 537, 538.
 — Lieferbedingungen 350, 539.
 — Oberflächenspannung 193.
 — aus Schieferteer 544.
 — Schwefelgehalt 245, 537.
 — Selbstzündungskurve 71.
 — Spez. Gew. 73, 244, 537.
 — — Wärme 73.
 — aus Steinkohlenurteer 561.
 — Verdampfungswärme 192.
 — Vergasungswert 245 f.
 Gasöl, Vergasungswert, Bestimmung nach Wernecke 245, 246, 247.
 — Viscosität 244, 537.
 — Zollbehandlung 244.
 Gasolin s. Benzin.
 Gasteer (Gaswerksteer) 553, 555, 557, s. a. Ölgasteer, Wassergasteer.
 Gatsch 291.
 Geblasene Öle 926 f.
 — — Acetylzahl 782.
 — — Eigenschaften 927.
 — — Farbenreaktionen 928.
 — — Herstellung 926.
 — — Reichert-Meißl-Zahl 761, 929.
 — — in Seifen 854.
 — — Untersuchung 928.
 Gehärtete Fette 820 f.
 — — Chemischer Verlauf der Hydrierung 824.
 — — Eigenschaften 825.
 — — Härtungsgeruch 824, 825.
 — — Herstellung 820, 821, 822.
 — — Isoölsäuregehalt 629, 828, 829.
 — — Katalysatoren 820, 821.
 — — Wirkungsweise 822, 823.
 — — Katalysatorgifte 823.
 — — Kohlenwasserstoffe in 638.
 — — Konsistenz 688, 825, 826.
 — — Nachweis 741, 828, 829.
 — — Nickelgehalt 826, 828.
 — — Probehärtung im Laboratorium 821, 822.
 — — Prüfung 827.
 — — Schmelzausdehnung 826.
 — — in Seifen 826, 854.
 — — als Speisefette 688, 816, 825, 826.
 — — in der Stearinindustrie 826, 829.
 — — Sterine, Veränderung 827.
 — — Unverseifbare Bestandteile 829.
 — — Verwendung 826.
 — — Vitamingehalt 678.

- Gehärtete Fette, Wasser-
 bindungsvermögen 826.
 Gehärtetes Harz 926.
 Gehirn, Cholesteringehalt
 635.
 — Phosphatidgehalt 668.
 Geißlerscher Apparat 880.
 Gelbildungsvermögen von
 Seifen 860.
 Gelböl, Eigenschaften 537.
 Gemisch-Heizwert von
 Kraftstoffen 180.
 Gemischbasische Öle 138.
 Generatorgas 245.
 Generatorteer 483, s. auch
 Braunkohlenteer.
 Generatorteerpech 423.
 Geraniol 727.
 Gerbstoff als Emulgator in
 Asphaltemulsionen 465.
 Germprozeß 316.
 Gerste, Phosphatidgehalt
 668.
 Gesättigte Kohlenwasser-
 stoffe s. Paraffinkohlen-
 wasserstoffe, Naph-
 thene.
 Gesamtfett 726.
 — Bestimmung in Seifen
 871, 872.
 — in Seifen, Untersuchung
 873, 874.
 — verseifbares 728.
 Gesamtfettsäuren, Be-
 stimmung 729, 871.
 Geschmacksstoffe in Mar-
 garine 817.
 Getriebefett 380.
 — für Hochdruckschmie-
 rung 381.
 — Lieferbedingungen 388,
 392.
 Getriebeöl, Lieferbedin-
 gungen 348, 352.
 Gewehröle 377.
 Gheddassäure 620, 956.
 Gheddawachs 619, 621,
 955, 956.
 Ghee 802, 811, 816.
 Giftigkeit von Fetten 690,
 691, 695.
 — von Mineralölen 176.
 Gilsonit 442, 443, 446, 451.
 Gintl-Pyknometer 4.
 Gips in Ceresin 480.
 — in konsistenten Fetten
 385, 390, 391.
 Girasole, Olio di 796.
 Gitterabstände (Röntgen-
 spektralen) von Fett-
 säuren u. dgl. 618, 619.
 Glanzpech 442, 446, 451.
 Glaserkitt 915.
 Gleitkontakte, Schmierung
 377.
 Gleitöl s. Bohröl.
 Glucose-Fettsäureester
 681, 682.
 Glühlampen Kitt 592.
 Glyceride 641f., s. auch
 Diglyceride, Fette, Mo-
 noglyceride, Triglyce-
 ride.
 — Doppelter Schmelz-
 punkt 641, 642.
 — einsäurige 615, 641.
 — — natürlich vorkom-
 mende 643, 645.
 — — Synthese 719, 720.
 — flüssige, Härtung 820,
 s. auch Gehärtete Fette.
 — Isomeren 641, 642.
 — Konstitutionsermitt-
 lung (Bromierung, Oxy-
 dation) 644, 645.
 — mehrsäurige 615, 641.
 — — natürlich vorkom-
 mende 644, 646.
 — — Synthese 721, 722.
 — Nachweis in Wachsen
 956.
 — Spaltung 647, 829f.
 — Struktur 641, 642.
 — Trennung 642f.
 — Umesterung 648, 649,
 771, 784.
 — Verseifung 647, 728,
 s. auch Verseifungs-
 zahl.
 — Zusammensetzung,
 Berechnung aus Jod-
 zahl und Rhodanzahl
 775.
 Glycerin 633, 641, 684, 759,
 769, 787, 797, 824, 831,
 835f.
 — acetylierbare Verunrei-
 nigungen 842.
 — Acetylzahl 781.
 — Alkaligehalt 847.
 — Ammoniak-Silber-
 nitratprobe 838.
 — Anforderungen 836f.
 — Arsen in 850.
 — Asche 848.
 — Ausdehnung wässriger
 Lösungen 852.
 — Bestimmung s. Glyce-
 rinbestimmung.
 — Carbonate in 848.
 — Chloride in 852.
 — Dampfspannung 853.
 Glycerin, destilliertes,
 Eigenschaften 838.
 — Dielektrizitätskonstan-
 te 97.
 — Dynamitglycerin 838,
 851.
 — Ersatzstoffe 836.
 — Farbenreaktionen 839.
 — Fettsäuren in 850.
 — Glykol, Nachweis 839,
 850.
 — Hydroxylzahl 781.
 — in der Keramik 975.
 — in konsistenten Fetten
 385, 391.
 — in der Kosmetik 943.
 — Krebitz-Verfahren 830.
 — Metalle in 850.
 — Milchsäure in 850.
 — Nachweis 839.
 — Nitroglycerin 851.
 — Oberflächenspannung
 39.
 — organischer Rückstand
 848, 849.
 — Pflanzenschleim in 850.
 — Polyglycerine, Bestim-
 mung 842, 848.
 — Probenitrierung 851.
 — quantitative Bestim-
 mung 839f., s. Gly-
 cerinbestimmung.
 — raffiniertes, Eigen-
 schaften 837.
 — Refraktion 852, 853.
 — Rhodansalze in 850.
 — Rohrzucker in 850.
 — Rückstand bei 160°
 848.
 — Säure 848.
 — in Seifen 857, 868, 871,
 872, 886.
 — wasserhaltiges, Siede-
 punkte 855.
 — spez. Gew. 852.
 — Stärke in 850.
 — in der Stearinindustrie
 829, 830, 831, 832.
 — Sulfate in 850.
 — Sulfide in 849.
 — Sulfite in 849.
 — Technologisches 835.
 — Thiosulfate in 849.
 — Traubenzucker 850.
 — Trimethylenglykol,
 Nachweis 842, 850.
 — Verarbeitung 836.
 — Verunreinigungen 847f.
 — Verwendung 836, 943,
 975.
 — Viscosität 840, 852.

- Glycerin, Wassergehalt 817.
 Zucker in 850.
 Glycerinaldehyd 839.
 --- fettsäureester 657.
 Glycerinbestimmung 839f.
 --- Acetivverfahren 841.
 --- Fehlerquellen 842.
 --- nach Benedict und Cantor 841.
 --- und Zsigmondy 840.
 Bichromatverfahren 843.
 Destillationsverfahren 845f.
 Extraktionsverfahren 840.
 in Fetten, Berechnung aus der Esterzahl 832.
 Genauigkeit verschiedener Methoden 840.
 in Glycerinwässern 840.
 nach Helmer-Steinfelds 843.
 Internationale Standardmethode 841.
 Isopropyljodid-Verfahren 844.
 aus physikalischen Eigenschaften 840, 852, 853.
 Pyridin-Verfahren 842, 843.
 in Saponifikat-Rohglycerin 839.
 nach Shukoff und Sehestakoff 840.
 in Unterlaugen 840.
 nach Willstätter und Madinaveitia 840, 845.
 nach Zeisel-Fanto 844.
 Glycerin-dichwefelsäure 721.
 --- Harzester 926.
 Glycerinkitt 915.
 Glycerinpech 836.
 Glycerin-Phosphorsäure 668, 669, 688.
 --- Phthalsäureharze 926.
 Glycerinseifen 857.
 Glycerinwässer, Glycerin-gehalt 835.
 Glycerose 839.
 Glykol (Äthylenglykol), Eigenschaften 836.
 --- Nachweis in Glycerin 839, 850.
 Glykoläther 918.
 Glykolaldehyd 683.
 Glykole, Bildung durch Oxydation von Olefinen 516f.
 --- durch Reduktion von Fettsäureestern 717.
 Glykolester 687, 810.
 Glykolkitt 915.
 Glyptal 926.
 Goldschmeltsches Verfahren zur Fettsäurebestimmung 871.
 Goldzahlmethode 860.
 Gorlisaamenöl 750, 790.
 Goudron 402, s. auch Erdölrückstände.
 Graefesche Reaktion s. Diazoreaktion.
 Grahamit 442, 446, 451.
 Gram-Duckham-Trockner 549.
 Gramgenol 176.
 Graphit, Benetzungswärme 324.
 Verbesserung der Schmierwirkung durch 317, 392f.
 Wärmeleitung 78.
 Graphithaltige Schmierfette 389, 391, 394.
 Graphit-Hydrosol 394, 395.
 Grap t.-Oleosol 394, 395, 396.
 Graphitschmiermittel 392f.
 --- Untersuchung 394f.
 Graphitstifte als Schmiermittel 318, 392.
 Grenzflächenspannung 371., s. auch Oberflächenspannung.
 --- Bedeutung für die Waschwirkung 866.
 --- zwischen Flüssigkeiten und festen Körpern 44.
 --- zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten 42f.
 --- zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten, Bestimmung 43, 44.
 --- zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten, Beziehung zur Emulgierbarkeit 42, 371.
 --- zwischen Wasser und organischen Flüssigkeiten, Zahlenwerte 43.
 Grenzlauge 855, 861.
 Grenzschmierung 315.
 Grosny-Benzin 185, 190.
 Grosny-Erdöl 130, 141, 142, 291, 319.
 Gross calorific value 80.
 Großgasmaschinenöl, Anforderungen 346.
 --- Prüfung auf Asphaltbildung 333.
 Grünöle 579.
 Grundseife 855.
 Guajacol 179, 552, 594, 595, 596.
 Guajac-Saponin 892, 893.
 Gütezahl von Benzin 223.
 Gum spirit of turpentine 599.
 Gumbildung, Stabilisatoren zur Verhinderung der 179, 220.
 Gummi arabicum, Nachweis 895.
 Gum-Test 219f.
 Gurjumen 527.
 Gußasphalt 445, 461.
 Gynocardiaöl 791, 800.
 Gynocardin 801.
 Haarfett 689.
 Haarpflegemittel 940, 943.
 Haarwaschseifen 857.
 Hackford-Faktor 332.
 Haduraqua 394.
 Hadurolan 394.
 Hadurolit 394.
 Hämoglobin-Guajacreaktion 658.
 Härte von Asphalten und Pechen 446.
 --- Bestimmung 412, 413.
 Härteöl 396, 397.
 --- Anforderungen 350, 399.
 Härtung von Fetten 820f., s. auch Gehärtete Fette.
 Härtungsgeruch 824, 825.
 Hagenbach-Couettesche Korrektur 24.
 Hager-Salkowskische Wollfettreaktion 962, 966.
 Hahnschmiere 380.
 Haifischleberöl 627, 630, 632, 634, 635, 638, 639, 808.
 --- Abhängigkeit der Zusammensetzung vom Alter des Tieres 639.
 Halbflüssige Reibung 315f. 393.
 Halbkernseifen 857.

- Halbschattenapparat 90f.
 Halbtrocknende Öle 616.
 Hallesche Methode (Erstarrungspunkt) 297.
 Halogen, addiertes, Bestimmung s. Jodzahl.
 — und substituiertes, Bestimmung 772, 773.
 Halogenadditionszahlen 764f.
 Halogene, Bestimmung 102, 108, 942.
 Halphensche Bromlösung (Hexabromidprobe) 739, 740.
 — Reaktion auf Cottonöl 734, 735.
 Hammelfett (Hammeltaig) 627, 643, 644, 645, 646, 802.
 — — Kritische Lösungstemperatur 743.
 — — Phosphatidgehalt 668.
 — — Steringehalt 637.
 — — Titertest 748.
 — — Verdaulichkeit 687.
 Hammelklauenöl 743.
 Handelsbenzol 572f.
 — Bromtitration 577.
 — Destillation nach Kraemer und Spilker 574.
 — Prüfung auf Paraffinkohlenwasserstoffe 577.
 — — auf Schwefelkohlenstoff 575.
 — — auf Thiophen 576.
 — Schwefelsäureprobe 576.
 — Typenvorschriften des Benzolverbandes 573.
 — Zusammensetzung 574.
 Hanföl 627, 739, 800, 935.
 — Crismerzahl 743.
 — Oberflächenspannung 39.
 Hanfsamen, Fettgehalt 723.
 Hanfseiffett 380, 388, 392.
 Hankowöl 801.
 Hanus-Methode (Jodzahl) 767, 769, 770, 771.
 Harnstoff-Aldehydharze 926.
 Hartasphalt 164, s. auch Asphaltene.
 — Bestimmung 166f.
 Hartfett's Gehärtete Fette.
 Hartgußasphalt 461.
 Hartholzteer 593.
 — -pech 423.
 Hartolein 944.
 Hartparaffin 288, 293, 301, s. auch Paraffin.
 — aus Schieferöl 544.
 — aus Steinkohlenurteer 559.
 Hartpech 410, 571, 595.
 Harz 924, s. auch Abietinsäure, Kolophonium.
 — in Bienenwachs 954, 956, 957.
 — in Bohreröl 402.
 — flüssiges 145, 595.
 — gehärtetes 922, 926.
 — Hüblsche Kennzahlen 954.
 — in Leinölfirnis 910, 912.
 — in Linoleum 934, 936.
 — Nachweis (Storch-Morawskische Reaktion) 330, 873, 912, 922.
 — quantitative Bestimmung in Asphaltklebmassen 428.
 — — — neben Fettsäuren 873, 874.
 — — — in Mineral-schmierölen 331.
 — — — nach Wolff und Scholze 874.
 — Verwendung für Seifen 854, 855, 868, 873, 874.
 Harzbalsam 598.
 Harzbildnerprüfung 220.
 Harzbitumen der Braunkohle 498, 521.
 Harze in Asphalt 406, 452, 453.
 — in Erdöl 135, 136, 141, 330, 331.
 — künstliche s. Kunstharze.
 — natürliche, Eigenschaften 922, 923, 924, 925.
 — — Unterscheidung von Cumaronharz 590.
 — rote 429.
 — Säurezahlbestimmung 922, 923.
 — in Steinkohlen-Urteer 561.
 Harzessenz 607, 610, 614.
 Harzester 922, 926.
 Harzesterlacke 918.
 Harzlacke 918.
 Harzleim 894f.
 — Ersatzstoffe 895.
 Harzöle 338f., 614.
 — Eigenschaften 338, 339.
 — Fluorescenz 724.
 — Herstellung 338, 614.
 Harzöle zur Linoleumherstellung 935.
 — Nachweis (Farbenreaktionen) 338.
 — Quantitative Bestimmung in Mineralöl 339.
 — in Schmierfetten 379.
 — schwere, Oberflächenspannung 39.
 — in Wollschmälzölen 897.
 Harzsäuren 611, s. auch Abietinsäure, Harz, Kolophonium.
 Harzsaure Salze in Lacken 922, 926.
 — — als Trockenstoffe 909.
 Harzseifen 854.
 Harzspiritus (Harzsprit) 338, 614.
 Haselnußöl, Fluorescenz 724.
 Hausseifen 826, 854f.
 Hautfett 945.
 Hautfunktionsöl 943.
 Haveg 593.
 Hefefett 684.
 — Ergosteringehalt 636.
 Hefnerlampe 237.
 Hefner-Steinfels-Methode 843, 844.
 Hefnerzahl 758.
 Heißdampfzylinderöl 348, 350, 356, 357.
 Heißlagerfett 379, 388.
 Heißwalzenfett 380, 390.
 Heizöl 250f., 581.
 — Anforderungen 250, 251, 252.
 — Eigenschaften 252, 253.
 — gestrecktes 581.
 Heizwert 78f.
 — Berechnung aus der calorimetrischen Bestimmung 83f.
 — Berechnung aus der Elementarzusammensetzung 79.
 — Bestimmung 79f.
 — Gemisch-Heizwert von Kraftstoffen 180.
 — von Kohlenstoff 79.
 — Korrekturen 83, 84.
 — Maßeinheiten 79.
 — oberer 79.
 — unterer 79.
 — verschiedener Brennstoffe 180, 252, 253.
 — von Wasserstoff 79.

- Hellige-Dubosq-Colorimeter 231.
 Hemp Seed Oil 800.
 Heneikosan 132.
 Heneikosanaphthen 134.
 Heneikosan-disäure 632.
 Heneikosanöl 634.
 Heneikosansäure 619, 620.
 — Gitterkonstante 618.
 Heneikosansäure-äthylester 618, 621.
 — methylester 621.
 Heneikosylen 514.
 Hentriakontan 132, 951, 956.
 Hentriakontansäure 620, 623.
 Heptadecan 132.
 Heptadecanaphthen 134.
 Heptadecansäure 619, 620, 718.
 — Gitterkonstante 618.
 Heptadecansäure-äthylester 618, 621.
 — methylester 621.
 Heptadecylalkohol 634.
 Heptadecylen 965.
 Heptadien 508.
 Heptakosan 132, 956.
 Heptakosanöl 634.
 Heptakosansäure 620, 622.
 — Gitterkonstante 618.
 Heptakosansäure-äthylester 618, 621.
 Heptandiol 518, 519.
 Heptan 132, 529.
 — Toluolwert 222.
 Heptanaphthen 133.
 Heptansäure (Oenanth-säure) 620.
 — Grenzflächenspannung gegen Wasser 43.
 Heptansäure-äthylester 621.
 — anhydrid 621, 680.
 — methylester 621.
 Hepten 510, 515, 518, 519.
 Heptylaldehyd (Oenanthol) 655, 656, 659, 734.
 — als Träger des ranzigen Geruchs 654.
 Heptylalkohol 734.
 Heptylen s. Hepten.
 Heptylenbromid 509.
 Heringsöl (Heringstran) 631, 696, 806, 808.
 — — gehärtet 826.
 Hertolan 541.
 Herz, Phosphatidgehalt 668.
 Hexabromidprobe (qualitativ) 739.
 Hexabromidzahl 777, 778.
 Hexabromstearinsäure 630, 644, 711, 778, s. auch Linolensäure-hexabromid.
 Hexadecan 132.
 Hexadecanaphthen 134.
 Hexadecansäure s. Palmittinsäure.
 Hexadecensäure 626, 627, 807.
 Hexadecylalkohol s. Cetylalkohol.
 Hexadecylen (Ceten) 514.
 — Grenzflächenspannung gegen Wasser 43.
 — Zündverzögerung 258.
 Hexahydro-pseudocumol 133.
 Hexahydrotoluol 524.
 Hexakosan 132.
 Hexakosanaphthen 134.
 Hexakosanöl 634, 781, s. auch Cerylalkohol.
 Hexakosansäure 620, 622, 623, 793.
 — Gitterkonstante 618.
 Hexakosansäure-äthylester 618, 621.
 — anhydrid 621.
 Hexalin 578.
 — in Seifen 858, 886.
 Hexalinacetat 578.
 Hexamethylen-tetramin 887.
 Hexan 132, 529.
 — Brechungsexponent 190.
 — elektrisches Leitvermögen 96.
 — Explosionsgrenzen 201.
 — Oberflächenspannung 39.
 — Zündpunkt 201.
 Hexanaphthen 132.
 Hexanon 519, 578.
 Hexaoxystearinsäure 712, 781.
 Hexatetrabromidzahl 778.
 Hexentetrabromidzahl 778.
 Hexen 508, 515, 518, 519, 529.
 Hexose-fettsäureester 681, 682.
 Hexuronsäure 677.
 Hexylaldehyd 655.
 Hexylen s. Hexen.
 Hexylenaldehyd 683.
 Hexylenbromid 509.
 Hexyl-methyl-keton 498.
 Highest usable compression ratio (H.U.C.R.) 222.
 Hiragonsäure 630.
 Hirschsohns Reagens 596.
 Hirschtalg 802.
 Hochdruckluftkompressor-öl 345, 357.
 Hochdruckschmiermittel 381.
 Hochofenteer 553, 554, 558.
 Hochofenteerpech 423.
 Hochspannungsisolatoren, Kitt für 975.
 Hochsulfonierte Öle 901, 902, 904.
 Hochtemperaturteer (gewöhnlicher Teer), Unterschiede gegenüber Urteer 521, 560.
 Höchster Methode (Anthracenbestimmung) 568.
 Höllenöl 694.
 Hofmannscher Abbau von Fettsäuren 718.
 Holde-Viscosimeter 25f.
 Holzessig 593.
 Holzgeist (Methylalkohol) 594, 595.
 Holzgeistöl 594.
 Holzimprägnierungsstoffe 551.
 Holzöl, chinesisches (Tungöl) 616, 627, 629, 640, 715.
 — — Dispersion 751.
 — — Eigenschaften 695, 800.
 — — Eindickung (Standölbildung) 664f.
 — — Gelatinieren (Koagulation) durch Chemikalien 667, 738.
 — — — durch Erhitzen 664, 801.
 — — — Farbenreaktionen 739.
 — — Gewinnung 695.
 — — Giftigkeit 695.
 — — Hexabromidzahl 777.
 — — — Jodzahl 800.
 — — — in Leinölstandöl 914.
 — — — zur Linoleumherstellung 935.
 — — — Nachweis 738.

- Holzöl, chinesisches (Tungöl), quantitative Bestimmung 738, 739.
 — — — Trockenprozeß 660, 662, 663.
 — — — Umlagerung durch Belichtung 667, 716.
 — — — Unterscheidung von japanischem Holzöl 801.
 — — — Vakuumdestillationszahl 763.
 — — — japanisches 800.
 Holzölfilm 660.
 Holzöl-Harzesterlack 926.
 Holzölstandöl 738, 914.
 Holzteer 593f.
 — Benennung 593.
 — Chemische Zusammensetzung 594, 595.
 — Eigenschaften 596, 597.
 — Gewinnung 593.
 — Untersuchung 596, 597.
 Holzteeröl in Mineralöl 341.
 Holzteerpech 423, 424.
 Holzterpentinöl 600f.
 — Eigenschaften 608, 609, 610.
 — in Lacken 921.
 — Lieferbedingungen 608, 609.
 — Unterscheidung von Balsamterpentinöl 606, 607.
 — Untersuchung 603f.
 Holz Zellstoffteer 597, 598, 601.
 Holzzement 582.
 Homoreten 612.
 Horizontalretortenteer 254, 553, 554, 555.
 Horizontalretortenteerpech 423.
 Horning-Motor 225.
 H.U.C.R. 222.
 Hüblsche Jodzahl 765, 766, 768, 771.
 — Kennzahlen (Verhältniszahl) 954, 955, 956.
 Huile de Baleine 806.
 — de Carnéline 798.
 — de Chénevis 800.
 — de Faine 794.
 — de Lard 804.
 — d'Eillette 798.
 — de Palmiste 786.
 — de Tournesol 796.
 Huminsäuren 481, 969.
 Hummelwachs 956.
 Hyänasäure 622.
 Hybridbasische Öle 138.
 Hydnocarpusöl 633, 691, 750, 790, 940.
 Hydnocarpussäure 624, 632, 633, 741.
 Hydraulische Pressen.
 Flüssigkeiten für 400.
 Hydrierapparat für Laboratoriumsversuche 821, 822.
 Hydrierung von Braunkohlenteerölen 484.
 — von Erdöl 144, 313.
 — der Fette 820f., s. auch Gehärtete Fette.
 — von Steinkohlenteerprodukten 577, 578, 579.
 Hydrierungsbenzin 178.
 Hydrierzahl 779, 780.
 Hydrocellulose-fettsäureester 682.
 Hydrochinolinbasen in Erdöl 129, 136.
 Hydrochinon als Antikatalysator 651.
 Hydrokollag 394.
 Hydrolyse von Fetten 647.
 — von Seifenlösungen 109, 861, 862, 863, 864, 865, 878, 879.
 Hydrolytische Acidität von Bleicherden 978.
 Hydrophilie von Wollfett 960, 961.
 Hydroxyridinbasen in Erdöl 136, 141.
 Hydroterpin 602, 610.
 Hydroxylgruppe, katalytische Reduktion 825.
 — Viskositätserhöhung durch 12.
 Hydroxylionen-konzentration 863, 867, 878.
 Hydroxylsauerstoff, Reaktionsäquivalent 87.
 Hydroxylverbindungen, Kennzahlen 781.
 Hydroxylzahl 780f.
 — Bestimmung 782f.
 — — nach Normann 784.
 — — nach Tschugaeff und Zerewitinoff 503.
 — — nach Verley und Bölsing 785.
 — Beziehung zur Acetylzahl 781, 782.
 Hydroxylzahlen von Alkoholen und Oxyssäuren 781.
 Hyperodon rostratus 948.
 Hypervitaminose 678.
 Hypochlorite zur Benzinraffination 178.
 — in Seifen 856.
 Hypogäasäure 631.
 Ichthyol (Ichthyolöl) 543, 544, 547, 548.
 — — Thiophenverbindungen 504, 505, 548.
 Ichthyolschiefer 543, 544, 547.
 Ichtynat 547.
 Idrapid 830.
 Illipefett (Illipebutter, Illipetalg) 638, 788, 818, 829.
 — Nachweis in Kakao-butter 819.
 Illipen 638, 789.
 Imprägnieröle 556, 568, 579, 580.
 Impsonit 442, 446, 451.
 Inden 507, 548, 556, 585.
 Indenharze 926.
 Indisches Bienenwachs 955.
 — Erdöl 129, 144.
 — Paraffin 477, 478.
 Indol 556.
 Indopheninreaktion 505, 548, 576.
 Inkremente der Dispersion 751.
 — der Molkohäsion 754.
 — des Parachors 752.
 Inlaid-Linoleum 934, 935.
 Insektenöl 805.
 Insektenwachs, chinesisches 621, 622, 634, 946, 952, 953, 954, 957.
 Internationale Kerze 237.
 Irvingia gabonensis 786.
 Isarol 547.
 Iso-amylalkohol in Holzteer 594.
 Isobehensäure 622.
 Iso-butylalkohol in Holzteer 594.
 Isocholesterin 636.
 — Farbenreaktion 962.
 — Löslichkeit in Methanol 964.
 Isodecanaphthen 133.
 Isoerucasäure 628.
 Isogadoleinsäure 791.
 Isohexylen 508.
 Isoleucin im Torf 485.
 Isolierfilzpappen 403.
 — Normen 463.

- Isolierlacke, keramische 974.
 Isolieröl s. Kabelisolieröl, Transformatoren- und Schalteröl.
 Isolinusinsäure 712, 713.
 Isooctadecan 638.
 Isoölsäure (10,11-Octadecensäure) **626, 627**, 820, 830.
 -- anhydrid 679.
 Isoölsäuren in gehärteten Fetten 629, 824, 828, 829, 831.
 Isopalmitinsäure 699.
 Isoparaffine 131, 132, 200, 308, 471, 473.
 Isophoron 498.
 Isophytosterin aus Kaugummi 962.
 Isopropylessigsäure 620, 621.
 Isopropyl-naphthalin-sulfosaures Natrium, als Emulgator 896.
 Isotetrakosansäure 622.
 Isovaleraldehyd im Holzgeistöl 594.
 Isovaleriansäure 616, 619, **620**, 700, 807.
 -- äthylester 621.
 -- anhydrid 621.
 -- methylester 621.
 Isevisöl 373.
 Izometer 344.
 Japanisches Erdöl 129, 131.
 -- Sardinienöl (Japantran) 808.
 Japansäure 631, 632, 787.
 Japantalg s. Japanwachs.
 Japanwachs 619, 621, 631, **632, 786**.
 -- in Bienenwachs 955, 956.
 -- in Ceresin 480.
 -- Crismerzahl 743.
 -- Hüblsche Kennzahlen 954.
 -- als Lederfett 930.
 -- Palmitinsäuregehalt 714.
 -- Spez. Gew., Korrektion 744.
 Java-Erdöl 144, 291.
 Jecolonsäure 809.
 Jecorin 670.
 Jecorinsäure 630, 807, 809.
 Jentzschscher Zündwertprüfer 69f.
 Jod, Bestimmung 108, 942.
 -- in Dorschlebertran 677, 809, 941.
 -- Refraktionsäquivalent 87.
 Jodchloridprobe (Trannachweis) 740.
 Jodeisenlebertran 941.
 Jodella 941.
 Jodfette 941, 942.
 Jodipin 941, 942.
 Jodoformreaktion auf Aceton oder Äthylalkohol 207.
 Jodostarin 941.
 Jodzahl 764f.
 -- Änderung beim Blasen der Öle 927.
 -- beim Eindicken der Öle 664, 777, 914.
 -- von Asphalten 454, 455, Bestimmung 770f.
 -- nach Galle und Böhm **208**, 768.
 -- nach Hauss **769**, **771**.
 -- nach v. Hübl **768**, **771**.
 -- nach Kaufmann **767, 771**.
 -- nach Margosches **767, 768, 771**.
 -- bei Mineralölen **208**, **767, 768**.
 -- nach Pöhl 455.
 -- nach Waller **768**.
 -- nach Wijs **768, 769, 771**.
 -- nach Winkler **767, 772**.
 -- Wizöff-Methode **771**.
 -- Beziehung zur Hydrierzahl **779, 780**.
 -- von Cholesterin **766, 769**.
 -- Einfluß der Einwirkungsdauer **765, 766, 767, 769, 770**.
 -- der Konstitution der ungesättigten Verbindung **765, 766**.
 -- des Lichtes **766, 767, 769, 774**.
 -- der Temperatur **768, 770**.
 -- Einteilung der Fette nach **764**.
 -- Fehlerquellen **769, 770**.
 Jodzahl von Gemischen 764.
 -- Halogenabspaltung **454, 765, 770, 773**.
 -- Halogensubstitution **455, 766, 769, 770, 772, 773**.
 -- innere **713, 740, 834**.
 -- Klimatische Einflüsse **785, 686**.
 -- von Kolophonitum **766**.
 -- Kritik der verschiedenen Methoden **766f**.
 -- partielle **774**.
 -- scheinbare **772**.
 -- Schnellmethode **771**.
 -- theoretische **764**.
 -- Überjodzahl **767**.
 -- wahre **769, 770, 773**.
 -- Bestimmung nach Holde, Bleyberg und Aziz **773**.
 -- nach McIlhiney **772**.
 -- nach Meigen und Winogradoff **773**.
 -- Zurücklaufen **770, 773**.
 Jungfermöl (Huile vierge, Olivenöl 1. Pressung) **694, 725**.
 Kabelausgußmassen **282, 283**.
 Kabelisolieröl 279f.
 -- chemische Prüfungen **281**.
 -- elektrische Prüfungen **280, 281**.
 -- physikalische Prüfungen **280**.
 -- Verlustfaktor **281**.
 Kabelkäse **281**.
 Kabelvaselin **280, 305, 469**.
 Kadaverfett **945**.
 Kältelösungen **48**.
 Kälteprüfung (Erstarrungspunkt, Stockpunkt) **46f., 746, 834**.
 Kaffeebohnenöl **619**.
 Kaffeewachs **950**.
 Kalabarbohnen **636**.
 Kakaobohnen, Fettgehalt **723**.
 -- Phosphatidgehalt **668**.
 Kakaobutter **616, 646, 788**.
 -- Crismerzahl **743**.
 -- Extraktionsbutter, Unterscheidung von Preßbutter **788, 819**.
 -- Fluoreszenz **725**.

- Kakaobutter, Gehärtete Fette, Nachweis 819, 829.
 — Gewinnung 695.
 — Schmelzpunktsbestimmung 745, 788, 789.
 — Spez. Gew., Korrektion 744.
 — Verfälschungen, Nachweis 818, 819.
 — Verwendung 695, 818, 940, 942, 943.
 Kalifette (Schmierfette) 379.
 Kalifornisches Erdöl 129, 130, 131, 134, 136, 137, 138, 140, 141, 252, 291.
 Kali-Kernseifen 856.
 Kalilauge, Spez. Gew. und Prozentgehalt 984.
 Kalischmelze des Ricinusöls 734.
 — ungesättigter Fettsäuren 629, 719.
 Kaliseifen 856, s. auch Seifen.
 Kaliumacetat, Äquivalentleitfähigkeit 862.
 Kaliumbehenat, Gitterkonstante 618.
 Kaliumcaprinat, Äquivalentleitfähigkeit 862.
 Kaliumcapronat, Äquivalentleitfähigkeit 862.
 — Waschwirkung 860.
 Kaliumcaprylat, Äquivalentleitfähigkeit 862.
 Kaliumeikosanat, Gitterkonstante 618.
 Kaliumheneikosanat, Gitterkonstante 618.
 Kaliumheptadecanat, Gitterkonstante 618.
 Kaliumlaurat, Äquivalentleitfähigkeit 862.
 — Gitterkonstante 618.
 Kaliummyristat, Äquivalentleitfähigkeit 862.
 — Gitterkonstante 618.
 Kaliumnonadecanat, Gitterkonstante 618.
 Kaliumoleat, Äquivalentleitfähigkeit 862.
 Kaliumpalmitat, Äquivalentleitfähigkeit 862.
 — Gitterkonstante 618.
 — Hydrolyse wässriger Lösung 863, 878.
 Kaliumpentadecanat, Gitterkonstante 618.
 Kaliumstearat, Äquivalentleitfähigkeit 862.
 — Gitterkonstante 618.
 — Hydrolyse wässriger Lösung 878.
 Kaliumtetradecanat, Gitterkonstante 618.
 Kaliumtetrakosanat, Gitterkonstante 618.
 Kaliumtridecanat, Gitterkonstante 618.
 Kaliumtrikosanat, Gitterkonstante 618.
 Kalk, freier in konsistenten Fetten 385.
 Kalkfette (Schmierfette) 379.
 Kalkseifen in Rohfetten 725, 726.
 — in Schmierfetten 378, 379, 384, 385.
 — in Schmierölen 336, 337.
 Kalkverseifung nach Kretsch 830.
 Kaltgatsch 291.
 Kaltwalzenfett 390.
 Kammerofenteer 553, 554, 555, 557.
 Kammfett s. Pferdekammfett.
 Kammradfett 380, 388.
 Kampfer s. Campher.
 Kanadisches Erdöl 129, 131, 141, 142, 152, 291.
 Kansas-Erdöl 130, 139, 145.
 Kanyabutter 788.
 Kaolin, Bestimmung in Seifen 884.
 Kapoköl 735, 792.
 Kariten 638, 789.
 Katalysatoren zur Alterung von Mineralölen 270, 273, 274, 275, 277, 333, 362, 363, 366, 367.
 — für die Dehydrierung hydroaromatischer Verbindungen 435, 523, 524, 526.
 — zur Fetthärtung 820, 821, 822, 823.
 — negative s. Antikatalysatoren.
 — zur Oxydation von Paraffin und Schmieröl 697, 698.
 — für die Oxydation ungesättigter Säuren 897, 909, s. auch Trockensstoffe.
 Katalysatoren zur Reduktion der Carboxylgruppe 822.
 Katalysatorgifte 820, 821, 822, 823.
 Katalyse, irreversible 524.
 — reversible 824.
 — selektive 523, 824.
 Kaufmann-Methode (Jodzahl) 767, 771.
 Kaugummi 962.
 Kaurikopal 923, 924, 934.
 Kautschuk, künstlicher (Faktis) 937f.
 — in Schmieröl 378.
 Keimzahl 867.
 Kennzahlen der Fette, chemische 754f., 786f.
 — physikalische 742f., 786f.
 Kennzündwert 71.
 Kephalin 616, 668, 669, 672.
 Keramik, Öle usw. in der 974, 975.
 Kernfette 854, 857, 875, 876.
 Kernseifen, Definition 854, 869.
 — Ermittlung des Fettansatzes 875.
 — geschliffene 855.
 — Herstellung 855, 856.
 — auf Leimniederschlag 855.
 — Lieferbedingungen 868, 869.
 — auf Unterlauge 855.
 Kerosin s. Leuchtpetroleum.
 Kerosinnaphthensäuren 434, 440, 441.
 Kerzen, Prüfung 540f.
 — Rohstoffe 293, 540, 541, 826, 829, 831.
 Kerzenolein 831, 897, 899.
 Kerzenstoffe, zollamtliche Einteilung nach Titer 748.
 Keto-hexen in Holzgeistöl 594.
 Ketone, Abscheidung als Bisulfidverbindungen 500.
 — als Oxoniumverbindungen 499.
 — als Phenylhydrazone 501.
 — Bestimmung (indirekt) 498.

- Ketone in Braunkohlenteer** 497, 498.
 — Bildung 498.
 — in Holzteer 594.
 — in Lacken 921.
 — in Montanwachs 971.
 — in ranzigen Seifen 876.
 — in Torfteer 551.
Ketonranzigkeit 652, 658, 659.
Ketostearinsäure 628.
Kettenschmiere 380.
Kiefernöl zur Flotation 974.
Kienöl (Kienteeröl) 341, 594, 600f., 921.
 — Nachweis in Terpentinöl 606, 607, 609.
Kienteer 595, 596.
Kienteerpech 423.
Kieselsäure in Seifen 868, 870, 872, 883.
Kindelbal 468.
Kinematische Zähigkeit 9.
Kirnen 811.
Kirschnerzahl 761.
Kiton 284.
Kitte 915.
 — mit Glycerin 836.
 — für Hochspannungs-isolatoren 975.
Klarschmelzpunkt 745, 746.
Klauenöl, Eigenschaften 743, 744, 802.
 — Gewinnung 696.
 — Kälteprüfung 746.
 — als Lederfett 930.
 — Säuregehalt 693.
 — als Schmieröl 318.
 — sulfoniertes 901, 930.
 — Verwendung 696.
Klebensasse für Teerpappdächer 463, 582, 583.
Klebende Trocknung 911.
Klobfähigkeit, Bestimmung 583.
Klobfreie Trocknung 660, 911.
Klebwachs 949.
Kleingasmaschinenöl 346.
Klopfen von Kraftstoffen 181, 182.
 — — Messung der Klopfstärke 223.
Klopfestigkeit 68, 181, s. auch Kompressionsfestigkeit.
Knetprobe bei Bienenwachs 954.
 — bei Ceresin 475.
- Knochenfett, Eigenschaften** 802, 832.
 — Erstarrungspunkt 748.
 — Gewinnung 696.
 — Kalkseifengehalt 725, 877.
 — Spaltung 829, 830.
 — Verwendung 696.
Knochenmark, Phosphatidgehalt 668.
Knochenöl 802.
 — Clupanodonsäuregehalt 740.
 — geblasenes 927.
 — als Schmieröl 344.
Kohaltseifen als Trockensstoffe 909.
Koepeseilfett 388.
Kohäsionswärme 754.
Kohles. Braunkohle, Steinkohle.
Kohlenheizöl 251.
Kohlenhydrate, Entstehung der Fette aus 682f.
Kohlenhydrat-fettsäureester 633, 681, 682, 953.
Kohlenoxyd, Explosionsgrenzen 201.
 — als Katalysatorgift 823.
Zündpunkt 201.
Kohlensäure, Bestimmung 881.
 — Eismaschinen, Schmieröl für 336, 344, 356, 357.
 — Kompressoren, Schmiermittel für 318.
Kohlenstoff, freier 403, 419.
 — — Bestimmung 563, 581.
 — — in Pechen 423.
 — — in Straßenteer 584.
 — kolloidal gelöster 406, 407, 563.
 — Refraktionsäquivalent 87.
Kohlenstoffzahl (Waschwirkung) 866.
Kohlenwasserstoffe s. auch
Aromatische Kohlenwasserstoffe, Naphthene, Paraffinkohlenwasserstoffe, Terpene usw.
 — Oxydation zu Fettsäuren 697.
 — Trennung von höheren Alkoholen 115, 958, 959, 960.
- Kohlenwasserstoffe, ungesättigte, Abscheidung bzw. Bestimmung mit Dimethylsulfat** 209.
 — — — durch Halogenierung 208, 508, 509.
 — — — mit Quecksilberacetat 513f.
 — — — mit Schwefelchlorür 214, 520.
 — — — mit Schwefeldioxyd 174, 175.
 — — — mit Schwefelsäure 212, 213, 510f.
 — — in Benzin 179, 208, 212, 213, 214, 220, 221.
 — — in Braunkohlenteer 508f.
 — — cyclische 173, 515f., 523f., s. auch Terpene.
 — — in Erdöl 129, 173, 174.
 — — in Fetten 638, 639, 674, 675.
 — — Formolitreaktion 173, 300.
 — — Klopffestigkeit 182.
 — — Konstitutionsaufklärung durch Oxydation mit Persäuren 515f.
 — — — durch Ozonisierung 509, 510.
 — — in Schmierölen 333.
 — — in Transformatorenöl 278, 279.
Kohydrol 394.
Kokereiteer 521, 553, 554, 555, 557.
Koks in Braunkohlenteer 536.
 — aus Erdöl 429, 430.
 — in Steinkohlenteer 558.
Koksofenteerpech 423.
Kollag 394.
Kolloidmicellen 866.
Kolophensäuren 611.
Kolophonium s. auch
Abietinsäure, Harz.
 — in Bienenwachs 955, 957.
 — in Ceresin 479.
 — in Cumaronharz 590.
 — Destillationsprodukte 523, 614.
 — Eigenschaften 611, 924.
 — gehärtetes 926.
 — Gewinnung 611.
 — Jodzahl 766, 924.
 — in Lacken 921, 922.
 — in Linoleum 934.
 — in Mineralöl 330, 331.

- Kolophonium, Zusammensetzung 611f.
 Kolumbisches Erdöl 141.
 Kompositionskerzen 540f.
 Kompositionswachse 955.
 Kompressionsfestigkeit 181f.
 — Abhängigkeit von der Konstitution des Kraftstoffs 182.
 — Beeinflussung durch Zusätze 182, 183, 184.
 — Messung 222f.
 Kompressoröle 345, 350, 352, 355, 356, 357.
 Kondenswasser, Ölgehalt 360.
 Kongokopal 923, 934.
 Kongoöl 788.
 Konservierungsmittel in Speisefetten 811, 813, 814.
 Konservierungsöle für Bausteine 975, 976.
 Konservenöle 812.
 Konsistente Fette 378f.
 — — Anwendung 378.
 — — graphithaltige 389, 391, 394.
 — — Herstellung 379, 380, 381.
 — — Lieferbedingungen 381, 388, 389, 390, 391, 392.
 — — Untersuchung 381f.
 — — — Ablaufprobe 382.
 — — — Aschengehalt 120, 121, 390.
 — — — A.S.T.M.-Methode 386, 387, 390, 391.
 — — — Dichte 4.
 — — — Farbstoffe 385.
 — — — Fettfleckprobe 381.
 — — — freie Fettsäure 383, 384.
 — — — freier Kalk 383, 385.
 — — — Fällstoffe (Beschwerungsmittel) 385, 390, 391.
 — — — Gesamtfett 385.
 — — — Konsistenz 382, 413.
 — — — Mineralöl 385.
 — — — Neutralfett 385.
 — — — Seife 384, 385.
 — — — Tropfpunkt 45, 381, 382.
 Konsistente Fette, Zusammensetzung 378, 379.
 Konsistenz, Bestimmung 37, 382, 383, 412, 413.
 Konsistenzmesser nach Abraham 413.
 Kontaktpalter 431, 830.
 Kopal 590, 921, 922, 923, 924, 934.
 Kopallacke 918.
 Koppers-Koksofen 550.
 Korrodierende Stoffe, Prüfung auf 217, 219, 353.
 Korrosion, chemische 216, 218, 219, 976.
 — mechanische 317, 393, 394.
 Kosmetische Verwendung von Fetten 942, 943.
 Kraemer-Sarnow-Methode (Erweichungspunkt) 408.
 Kraemer-Spilker-Destillation 574, 575.
 Kranschiere 380.
 Krebitzverfahren 830, 831.
 Krebitz-Wasser, Glycerin-gehalt 835.
 Kreisreaktion 655f.
 Kreosol 594.
 Kreosot 489, 536, 594, s. auch Phenole.
 — Bestimmung 537, 538.
 Kreosotöl 557.
 — Angriff auf Zement 976.
 — als Flotationsöl 974.
 — Herstellung 598.
 — als Imprägnieröl 579, 580.
 Kresol in Braunkohlenteer 491f.
 — Bromierung 496.
 — hydriertes 577, 578.
 — Nitrierung 496.
 — Phenylurethan 491.
 — in Schieferteer 545.
 — in Steinkohlenteer 556, 567.
 — in Steinkohlenurteer 561.
 — Sulfosäure 493, 494.
 Kresolseife 887.
 Kresoxyessigsäure 492, 493.
 Kreuzmethode (Probenahme) 530.
 Kritische Lösungstemperatur 210, 211, 743.
 Kronsteinzahl (Destillationszahl) 763.
 Kuchenmethode (Fettsäurebestimmung) 872.
 Kühlöl 344, 399.
 Künstliche Mineralöle 128.
 Kürbiskernöl 794.
 Kugelfall-Viscosimeter 14, 37, 913.
 Kugellagerfett 388.
 Kugellageröl 345.
 Kuhbutter s. Butter.
 Kuhmilch, Phosphatidgehalt 668.
 — Zusammensetzung 810.
 Kukkersit 544.
 Kulzinski-Tunnelofen 545.
 Kunstharze 585, 590, 926.
 Kunstharzlacke 918.
 Kunstschmalz 695, 810, 825.
 Kunstspeisefette 812, 816, 817.
 Kunstvaselin 307, 308, 309, 310.
 Kupferschalenmethode 217.
 Kupferstreifenmethode 217, 235.
 Kurkasöl 690, 798, 940.
 Laccain 590.
 Lackbenzin 179, 226, 227, 603, 605, 610.
 Lacke 918f.
 — Abreibbarkeit 919.
 — Analyse 920.
 — Asphaltlacke 918, 975.
 — Auftragbarkeit 919.
 — Ausgiebigkeit 919.
 — Elastizität 919.
 — fette 918.
 — flüchtige 918, 920, 921.
 — halbfette 918.
 — Isolierlacke 974.
 — Lackkörper 921.
 — Lösungsmittel, Bestimmung 920, 921.
 — magere 918.
 — Säurebeständigkeit 920.
 — Sodabeständigkeit 920.
 — Streichbarkeit 919.
 — Trocknung 919.
 — Wasserbeständigkeit 920.
 — Zusammensetzung 918.
 Lackfarben 915.
 Lackhärteprüfer 919.
 Lactalbumin 810.
 Lactone 631, 756, 757, 832.

- Lactone, Bedeutung für die Feuergefährlichkeit von Textilölen 897.
 — konstante Esterzahl 833.
 Lävopimarsäure 611.
 Lagerreibung 314f., 325.
 Lagerschmieröl 345, s. auch Maschinenöl.
 Lagsöl 789.
 Lampantöl 694.
 Lanny Butter 788.
 Lanadin 908.
 Landtierfette 802f.
 Lanocerinsäure 422, 631, **632**, **633**, 707, 953, **961**, 963, **986**.
 Lanocerinsäure-lacton 951, 961, 986.
 Lanolin 940, 942, 943, **960**.
 — in Seifen 856, 876.
 Lanolincreme 943.
 Lanolinseifen 873.
 Lanopalmäusäure 631, 632, 961.
 Lanthanoxyd als Zusatz zum Nickeloxyd-katalysator 823.
 Lapidensin 975.
 Lard 804.
 — Compound 812.
 Lardöl 740, 804, 805.
 Lard-Stearin 805.
 Lastmotorenöl 348.
 Laternenöl 115, 350.
 Laubenheimersche Reaktion 505, 548.
 Laubholzteer 593, 594, 595, 596, 597.
 Laurin s. Trilaurin.
 Laurinsäure 618, **620**, 652, 701, 705, 787, 791, 801, 803, 810, 947, 953.
 — Gitterkonstante 618.
 — bei der Hehmerzahl-Bestimmung 758.
 — jodometrische Säurezahlbestimmung 755, 756.
 — Molekulardispersion 751.
 — Parachor 752.
 — Reindarstellung 714.
 — in Seifen 862.
 — Spez. Wärme 748, 749.
 — äthylester 621.
 — -anhydrid 621.
 — methylester 621.
 Laurinsäurezahl 763.
 Lauro-dibutyryn 722.
 — dimyristin 646.
 Laval-Verfahren 312.
 Lavatöl 694.
 Lavendöl 727.
 Lawaezeck-Viscosimeter 36.
 Le Bel-Henninger-Aufsatz 226.
 Leber, Phosphatidgehalt 668.
 Leberfett 967.
 Leberöl (Lebertran) 807, 808, 809.
 — Optische Aktivität 750.
 Spez. Gew., Korrektion 744.
 Squalengehalt 638, 639.
 Steringehalt 637, 639, therapeutische Wirkung 941.
 Vitamingehalt 675, 676, 677, 678.
 Lebertran-Emulsion 892.
 Lecithin 616, **668f.**, 688, 689, 799, 805.
 — zur Lederfabrikation 930.
 — in Margarine 811, 817.
 — Quantitative Bestimmung 672, 673.
 Synthese 669.
 — Technische Gewinnung 671.
 — Unterscheidung von Kephalin 669, 672.
 Lecithinalbumin 671.
 Lederfette 929f.
 — Anforderungen 931, 932.
 — als Gerbmittel 931.
 — Prüfungen 932, 933.
 — als Schmiermittel 929, 930.
 — sulfonierte Öle 901, 930, 933.
 Leichenwachs 689.
 Leichtbenzin 179, 184, 185.
 Leichtbenzol 564.
 Leim (tierischer), Nachweis 120, 895.
 Leimfette 854, 875.
 Leimseifen 854, 856.
 Leimsiederfette 945.
 Leindotteröl 798.
 Leindottersaat, Fettgehalt 723.
 Leinöl 616, 627, 630, 646, 715, 800.
 — Dispersion 751.
 — Eindickung 664f., s. auch Leinölstandöl.
 Leinöl, Entschleimung 692, 695.
 — geblasenes 927.
 — gehärtetes 714, 811, 825, 826.
 — Gewinnung 695.
 — Hexabromidzahl 777.
 — als Lederfett 929.
 — Nachweis (Hexabromidreaktion) 739.
 — Petroleum, Nachweis in 114.
 — rohes, Farbenreaktion 738.
 — in Seifen 854, 856, 868, 875, 876.
 — selektive Absorption 749.
 — Spez. Gew., Korrektion 744.
 — Spez. Wärme 748.
 — Steringehalt 637.
 — Trocknung 660f., s. auch Leinölfirnis.
 — Trocknung zur Analyse 726.
 — Verwendung 812, 908f., 934f.
 — Viscosität 751.
 Leinölärtige Trocknung 660.
 Leinölfettsäuren, Anhydrierung beim Trocknen 757.
 — Bromierung 778.
 — Kritische Lösungstemperatur 744.
 — Unterscheidung von Naphthensäuren 438, 439.
 Leinölfirnis 908f., 915.
 — Anforderungen 910.
 — Brechung 910.
 — chemische Prüfungen 912.
 — Definition 908.
 — gekocht 909.
 — Harzgehalt 910, 912.
 — Herstellung 909.
 — kalt bereitet 909.
 — ozonisiert 909.
 — Präparatfirnis 910.
 — Prüfungen 910f.
 — Säurezahl 910.
 — Spez. Gew. 910.
 — Trocknungsdauer, Abhängigkeit von Trockenstoff und Luftfeuchtigkeit 663.
 — Trocknungsprüfung 910, 911, 912.

- Leinölfirnis, Verhalten bei der Verseifungsprobe 114.
 — Verseifungszahl 910.
 Leinölstandöl 664f., 908f.
 — chemische Untersuchung 914.
 — Definition 908.
 — Eigenschaften 910.
 — geblasenes 910, 927.
 — Herstellung 910.
 — Holzölgehalt 738, 914.
 — Jodzahl 914.
 — Prüfung 912f.
 — Säurezahl 914.
 — Verseifungszahl 914.
 — Viscosität 912, 913, 914.
 Leinölsäure Salze als Trokenstoffe 909.
 Leinsaat, Fettgehalt 723.
 Leitfähige Schmiermittel 377.
 Leitfähigkeit von Benzin 96, 202, 203.
 — — Einfluß von Zusätzen 202, 377.
 — Bestimmung 93f.
 — — Entlademethode 94.
 — — Galvanometermethode 95, 96.
 — Definition 93.
 — von Fettsäuren und Anhydriden 681, 752.
 — von Seifenlösungen 862, 863.
 — Spezifische 93.
 — verschiedener Stoffe 96.
 Leonekopel 923.
 Lepra, Heilmittel 940.
 Lepwachs 468.
 Leuchtgas, Explosionsgrenzen, Zündpunkt 201.
 Leuchtpetroleum 228f.
 — Alkali, freies 234.
 — Aschengehalt 238.
 — Brechen 235.
 — Brennprobe 237f.
 — Brennpunkt 60, 230.
 — Colorimetrische Prüfung 231f.
 — Destillation 231.
 — Farbzahlen (Colorimeterzahlen) 233, 234.
 — Flammpunkt 57f., 230.
 — Flock-Test 231.
 — Gemisch-Heizwert 180.
 — Grenzflächenspannung gegen Wasser 43.
 — Handelsmarken 234.
 — Heizwert 180, 242, 253.
 Leuchtpetroleum, Kälteprüfung 230.
 — Leuchtkraft, Bestimmung 237f.
 — — Beziehung zur chemischen Zusammensetzung 236.
 — Lieferbedingungen 243.
 — Löslichkeit 237.
 — Nachweis in fettem Öl 113, 114.
 — Natronprobe 235.
 — Oberflächenspannung 39, 229.
 — Prime white 234.
 — Raaffinationsgrad 234f.
 — Säuregehalt 234.
 — aus Schieferteer 544.
 — Schwefelgehalt 235.
 — Schwefelsäureprobe 236.
 — Selbstzündungskurve 71.
 — Spez. Gew. 228.
 — Spez. Wärme 397.
 — Standard white 234.
 — Superfine white 234.
 — Verdampfungswärme 397.
 — Viscosität 229.
 — Wärmeleitvermögen 397.
 — Wasserlösungsvermögen 116.
 — Water white 234.
 — Zündpunkt 71.
 Leucin 485.
 Leuna-Benzin 191, 192.
 Leyssches Verfahren 958.
 Lichtbrechung 87f.
 Lichtstärke, Einheit 237.
 Liebermann-Burchard-sche Reaktion 962, 966.
 Liebermann-Morawski-sche Reaktion 330, 922, 924.
 Life-Test 272.
 Lifschütz-sche Reaktion auf Ölsäure 964, 965.
 — — auf Oxycholesterin 963.
 Lignin 593, 594.
 Ligninsulfosäure 465.
 Ligninsulfosaure Kalk als Emulgator 465.
 Lignintheorie der Kohlenentstehung 482, 552.
 Lignocerin-säure 620, 621, 622, 699, 793, 795, 797.
 Ligroin s. Benzin.
 Limonen 508, 511, 512, 516, 517, 524, 600.
 Linalool 727.
 Linalylacetat 727.
 Linimente 940.
 Linkrusta 935.
 Linolensäure 616, 624, 626, 627, 629, 641, 683.
 — Autoxydation 897.
 — Bildung in reifenden Samen 685, 686.
 — Bromierung 630, 711, 715, 778.
 — Konfiguration 630.
 — künstliche 715.
 — in Mischungen, Berechnung aus Jodzahl und Rhodanzahl 775, 776.
 — Oxydation nach Hazura 712.
 — Reindarstellung 715.
 — Rhodanzahl 775.
 — in Textiloleinen 831.
 — — Bedeutung für die Feuergefährlichkeit 897, 899.
 — Trennung von Ölsäure 707.
 — Vorkommen 627, 630, 791, 793, 795, 797, 799, 801, 805.
 Linolensäure-hexabromid 630, 644, 711, 715, 777, 778.
 — -methylester 627, 715.
 Linoleo-dilinolenin 644.
 Linoleo-distearin 646.
 Linoleum 934f.
 — Herstellung 934, 935.
 — Inlaid- 934, 935.
 — Prüfung 936, 937.
 — Taylor- 935.
 — Walton- 934.
 — Zusammensetzung 936.
 Linoleumzement 934.
 Linolensäure 616, 626, 627, 629, 660, 683, 686, 830.
 — Additionsprodukt mit unterjodiger Säure 767.
 — Bromierung 630, 711, 715.
 — Hydrierung 624, 824.
 — isomere mit konjugierten Doppelbindungen 629, 630.
 — isomere aus Leinölstandöl 910.
 — in Mischungen, Berechnung aus Jodzahl und Rhodanzahl 775, 776.

- Linolsäure, Konfiguration 630.
 — Oxydation nach Hazura 712.
 — Reindarstellung 715.
 — Rhodanzahl 775.
 — in Textiloleinen 831, 897.
 — Trennung von Ölsäure 707, 714.
 Vorkommen 627, 787, 789, 791, 793, 795, 797, 799, 801, 803, 805.
 Linolsäure-äthylester 627.
 — -anhydrid 679, 680.
 — -methylester 627.
 — -tetrabromid 630, 644, 711, 715, 778.
 Linoxyn 661, 934, 936.
 Linsen, Phosphatidgehalt 668.
 Linusinsäure 712, 713.
 Lipase 688, 793.
 Lipochrome 640, 814.
 Lipoide 616, 668.
 Lipoproteide 689.
 Lippich-Landolt-Polarisationsapparat 91.
 Liquor cresoli saponatus 887.
 Lithiumsalze zur Trennung der Fettsäuren 707, 708.
 Lithographenfirnis 638, 910, 913.
 Lodenwäsche, Seife für 858.
 Löffelprobe 815.
 Lösungsbenzol 556, 557, 573, 610.
 Lösungsmittel für Fette u. dgl. 610, 691.
 — in Seifen 886.
 Lösungsmittelseifen 858, 859.
 Lösungstemperatur, kritische 210, 211, 743, 744.
 Lötfett 384.
 Lorbeerfett 645, 790.
 Lorenz-Lorentzsche Formel 87.
 Lovibond-Tintometer 233, 749.
 Lucidol 694.
 Luftauftrieb, Korrektion für 3, 986.
 Luftblasemethode (Verharzungsprüfung) 221.
 Luftblasen-Viscosimeter 913.
 Luftfilteröle 286.
 Luftkompressoröl 67, 328, 334, 345, 350, 352, 355, 357.
 Luftpumpenöl 345, 350.
 Luftverflüssigungsmaschinen, Schmierung 318.
 Lukraboöl 750, 790.
 Lumbangöl 715.
 Lumisterin 677, 678.
 Lunge, Phosphatidgehalt 668.
 Lungesches Wägegläschen 4, 562.
 Lupinen, Phosphatidgehalt 668.
 Lutein 640.
 Lutidine in Braunkohlenteer 487.
 Luxsche Probe 113.
 Lycopin 674.
 Lysol 556, s. auch Liquor cresoli saponatus.
 Mackey-Apparat 897, 898, 899.
 — Material des Drahtnetzes 899.
 Mackey-Test, Einfluß von Eisen-seifen 898.
 — des Fasermaterials 897.
 — verschiedener Öle 899.
 Madruck-Verfahren 549.
 Mafuratalgsäuren 744.
 Magnesiumfett (Schmierfett) 380.
 Magnesiumoxyd zur Fettspaltung 829.
 — als Zusatz zum Fethärtungskatalysator 823.
 Magnesiumsalze zur Trennung der Fettsäuren 704, 708, 761.
 — — — und Naphthensäuren 438.
 Magnesiumzahl 763.
 Maifischöl 631.
 Maikop-Erdöl 141, 142.
 Maiskeim, Fettgehalt 723.
 Maisöl 640, 695, 724, 797.
 — Sitosteringehalt 636.
 — Vitamingehalt 678.
 Makassaröl 645.
 Malabartalg 829.
 Maleinsäure-anhydrid, Farbenreaktion mit Holzöl 739.
 Maleinsäure-anhydrid, zur Trennung der Sterine 637.
 Malonester-Synthese der Fettsäuren 717, 718.
 Maltene 446.
 Malthene 404, 406.
 Mandel, Fettgehalt 723.
 Mandelöl 39, 97, 616, 743, 792, 942, 943.
 — gehärtetes 714.
 — Prüfung auf Cotton-, Erdnuß-, Oliven- und Sesamöl 792, 793.
 Mangansalze als Katalysatoren für die enzymatische Fettspaltung 651.
 — — für die Paraffinoxydation 697, 698.
 Manganseifen als Trockensstoffe 909.
 Manihotöl 798.
 Manilakopal 923, 924.
 Manjak 428, 442, 446.
 Marattifett 690, 741, 750, 790.
 Marcusson-Flammpunktsprüfer 63f.
 — -Verfahren (Wasserbestimmung) 117.
 Margalit 976.
 Margarine, Butterfettgehalt 761f., 816.
 — Cocosfettgehalt 761f.
 — gehärtete Fette in 688, 811, 826.
 — Herstellung 811.
 — Nachweis (Erkennungszusätze) 736, 811, 816.
 — Prüfung 816, 817.
 — Ranzigwerden 652.
 — vitaminisierte 677, 678.
 — Wassergehalt 812, 816.
 Margarineschmalz 812.
 Margarinsäure 619, 620, 708, 956.
 Margarinsäure-äthylester 621.
 — -methylester 621.
 — -triglycerid 810.
 Margosafett 631.
 Margosasäure 631, 940.
 Margosches-Jodzählmethode 767, 768, 771.
 Marineöle 345, 926.
 Marmorierte Seife 857.
 Marmorwachs 467.
 Marseiller Seife 855, 859.
 — — Spinntemperatur 889.

- Maschinenfette 378, 379.
 — Anforderungen 388.
 — Prüfungen 384.
 Maschinenöle, Angriffsvermögen gegenüber Metallen 334.
 — Brechungsexponent 329.
 — Lieferbedingungen 344, 350, 352, 354, 357.
 — Spez. Gew. 73.
 — Spez. Wärme 73.
 Maschinentöl-Naphthensäuren 434.
 Masticin 924.
 Mastix 924.
 Masut 250, 311.
 Matchparaffin 288.
 Maueranstrichmassen, bitumenhaltige 462.
 Maumené-Probe 221.
 Mechanische Verunreinigungen in Ölen u. dgl. 119.
 Medizinische Seifen 854, 856, 887.
 Meerschweintran 742, 806.
 Mehl in Seifen 867, 887.
 — in Speisefetten 813.
 Mehrsaurige Glyceride 615, 641, s. auch Gemischtsaurige Glyceride.
 Meilerteer 407.
 Melioran 908.
 Meliponenwachs 955.
 Melissinsäure 620, 623, 850.
 Melissylalkohol (Myricylalkohol) 634, 781, 791, 799, 951, 956, 970.
 Melissylpalmitat 946, 953.
 Menhadentran (Menhadenöl) 740, 744, 808.
 Menschenfett 637, 645, 689, 708.
 Menthan 524.
 Mercaptane in Braunkohlenbenzin 504.
 — Nachweis 217, 218.
 — in Schieferteer 545.
 — in Sulfatterpentinöl 601.
 Mercurierungsgrad 514.
 Mesitol (2,4,6-Trimethylphenol) 490.
 — Phenylurethan 491.
 — Sulfosäure 494.
 Mesitoxyessigsäure 493.
 Mesitylen 134, 498, 522.
 Mesityloxyd 594.
 Metacholesterin 961, 967.
 Metallseifen, Einfluß auf die Feuergefährlichkeit von Textiloleinen 897.
 — als Trockenstoffe 909.
 Methan 131, 201, 560.
 — Bestimmung 431.
 Methanerdöle 137.
 Methannaphthenerdöle 137.
 Methanol s. Methylalkohol.
 Methylabietin 612.
 Methyläthyl-dihydrofuran 594.
 — äthylketon in Holzgeistöl 594.
 — Nachweis 502.
 — in ranzigen Fetten 652.
 Methylalkohol 522, 552, 597, 598.
 — Brechungsexponent 190.
 — Kompressionsfestigkeit 181.
 — Nachweis 206.
 — Selbstzündungskurve 71.
 Methyl-amyketon in ranzigen Fetten 652.
 Methylanthracen 571.
 Methylbutan 131.
 Methylbuten 509.
 Methyl-cyclohexan 133, 524, 527, 528, 529.
 — -cyclohexanol 577, s. auch Methylhexalin.
 — -cyclopentan 132, 528, 529.
 — -cyclopentandiol 518.
 — -cyclopenten 519.
 — -dekahydroretencarbonsäure 612, s. Abietinsäure.
 Methylene-cyclohexan 524.
 Methylester von Fettsäuren, Herstellung 703, 784, 827, 874.
 Methyl-heptylketon in ranzigen Fetten 652.
 Methylhexalin 578, 858, 886.
 Methyl-hexanon 578.
 — -hexylketon 501.
 — -isopropylketon 594.
 — — -naphthalin 525.
 — — -phenanthren 595, 612, 614.
 — — -phenol s. Carvacrol und Thymol.
 Methylketone in ranzigen Fetten 652, 658, 659.
 Methyl-naphthalin 524, 525, 565, 568.
 Methyl-nonyl-carbinol in Cocosen 787.
 — — -keton 652, 658, 659, 787.
 — — -pentamethylen s. Methyl-cyclopentan.
 — — -pentan 132.
 — — -penten 509.
 — — -propan 131.
 — — -propylketon 652.
 — — -reten 612.
 Methylsulfid 601.
 Methyl-thiophen 506, s. auch Thiotolen.
 — — -undecylketon 652.
 Mexiko-Erdöl 73, 129, 130, 131, 141, 142, 252.
 — — Erdölasphalte 404.
 Micell-ionen 861, 864.
 Michie-Test 270.
 Mid-Continent-Erdöl 73, 136, 252.
 Midosit 976.
 Milch 810.
 — zur Margarineherstellung 811.
 Milchl fett s. Butter(fett).
 Milchsäure 683.
 Milchzucker, in Margarine 817.
 Milliausche Reaktion 735, 827.
 Millons Reagens 425, 567.
 Milz, Phosphatidgehalt 668.
 Mineral Castor Oil 380.
 — Colza Oil 242.
 — Seal Oil 73, 237, 242, 243.
 Mineralgummi 416.
 Mineralheißöl 350.
 Mineralöle, s. auch Erdöl, Mineralschmieröle.
 — Bestimmung 114f.
 — Definition 128.
 — Einfluß auf Zementbeton 976.
 — Flammpunkte 57.
 — Fluorescenz 319, 724.
 — Grenzflächenspannung gegen Wasser 43.
 — Harzöl, Nachweis 338, 339.
 — Jodzahlbestimmung 208, 767, 768.
 — künstliche 128.
 — Mischung mit geblassenen Ölen 928, 929.
 — Nachweis 113, 114.
 — — in Harzöl 339.

- Mineralöle, Nachweis in Wollfettolein 966.
 --- natürliche 128.
 --- Oberflächenspannung 39.
 --- aus Schieferteer 547.
 --- Spez. Wärme 73, 74, 397.
 --- Verdampfungswärme 77, 192, 397.
 --- verseifbare Öle in 113, 114.
 --- Viscosität von Mischungen 12, 13, 14.
 --- Viscositätsindex 11, 12.
 --- Wärmeleitfähigkeit 78.
 --- als Wollschmälzöle 897.
 Mineralölzahl 401.
 Mineralsäure, freie, Bestimmung 109, 110.
 Mineralschmieröle 311f., s. auch spezielle Schmieröle, z. B. Automobilöle, Dampfturbinenöle, Dampfzylinderöle.
 --- Alterungsneigung 331f., 366, 373.
 --- Anforderungen 314f.
 --- Angriffsvermögen gegenüber Metallen 334, 335.
 --- gegenüber Zementbeton 336, 976.
 --- Aschengehalt 336.
 --- Asphaltgehalt 321, 341.
 --- Aufbau der Schmier-schicht 315, 316.
 --- Benetzungswärme 324.
 --- Braunkohlenteeröl-gehalt 329, 340.
 --- Brechungsindex 329.
 --- Buchenholzteergehalt 341.
 --- Ceresingehalt 341, 468.
 --- Destillate 311.
 --- Diazoreaktion 329, 330.
 --- D.O.C.-Test 335.
 --- elektrischer Orien-tierungseffekt 317.
 --- Entparaffinierung 291, 292, 311, 312.
 --- Farbe 319, 320.
 --- fettes Öl in 316, 337.
 --- — — Bestimmung 113, 114.
 --- Fettflecksprobe 321.
 --- Filtrate 312.
 --- Flammpunkt 56f., 327.
 --- — Anforderungen 343f.
 Mineralschmieröle, Fluores-cenz 319.
 --- gebrauchte 358.
 --- Geruch 320, 321.
 --- Graphitzusatz 317, 324, 392f.
 --- Grenzflächenspannung gegen Wasser 43.
 --- Hackford-Faktor 332.
 --- Hartasphaltgehalt 165f., 330, 341.
 --- Harzgehalt 330, 331.
 --- Harzölgehalt 338f.
 --- Herstellung 311f.
 --- Kälteprüfer 246f., 326.
 --- kautschukhaltige 378.
 --- Kienteerölgehalt 341.
 --- Konsistenz 321.
 --- korrodierende Schwefelverbindungen 334.
 --- Korrosionsprüfung 334, 335, 353.
 --- Leitfähigkeit 96, 377.
 --- Lieferbedingungen, amerikanische 352.
 --- — deutsche (Reichs-bahn) 350.
 --- — deutsche (Richt-linien) 343f.
 --- — polnische 357.
 --- — russische 354f.
 --- mechanische Verunrei-nigungen 119, 321.
 --- Natronprobe 342.
 --- Oberflächenspannung 39, 323, 340.
 --- optische Aktivität 329, 338.
 --- Oxydationszahl 332.
 --- Paraffingehalt 321, 341.
 --- Raffinate 312.
 --- Reibungskoeffizient 325.
 --- Rückstandsbildung 358f.
 --- Säuregehalt 329, 334.
 --- Sauerstoffaufnahme 333, 334.
 --- Schieferteerölgehalt 341.
 --- Schlüpfrigkeit 315.
 --- Schmierergiebigkeit 323, 324.
 --- Schmierfähigkeit 315, 316, 317, 318.
 --- — Messung 317, 324f.
 --- Seifengehalt 336, 337.
 --- Spez. Gew. 322, 343f.
 --- Steinkohlenteerölgehalt 329, 340.
 --- Sulfatzahl 335.
 Mineralschmieröle, synthe-tische 313, 314.
 --- ungesättigte Verbin-dungen 333.
 --- Verdampfbarkeit 326f.
 --- Verharzungsvermögen 331, 332, 333.
 --- Viscosität 8f., 317, 322, 323, s. auch Viscosität.
 --- — Anforderungen 343f.
 --- Wassergehalt 336.
 --- zollamtliche Unter-scheidung von Paraffin, Vaseline usw. 311.
 --- — — von rohem Erdöl 146, 153.
 --- Zündpunkt 67f., 327, 328.
 --- Zusammensetzung 314.
 Minusgatsch 291.
 Mischreibung 315.
 Mittelbenzin 179.
 Mittelparaffin 288.
 Mkanifett 646, 769.
 Moellon 930, 931, 932.
 --- -Essenz 931, 932.
 Mogador-Bienenwachs 955.
 Mohn, Fettgehalt 723.
 Mohnöl 616, 627, 715, 739, 798, 812, 935.
 --- Erdmühl-Nachweis 733.
 --- Spez. Gew., Korrektion 744.
 --- Steringehalt 637.
 --- Unterscheidung von Leinöl 739, 777.
 Mohnölartige Trocknung 660.
 Mohrsche Waage 5.
 Molarextinktionskoeffi-zient 753.
 Molekulardispersion 751.
 Molekulargewicht, Bestim-mung nach Beckmann 98.
 --- — nach Rast 99.
 --- — durch Titration 757.
 Molekularpolarisation 754.
 Molekularrefraktion 87, 750.
 Molekularvolumen 744.
 Molkohäsion 754.
 Molwärme 74.
 Monoacetin 649.
 Monobenzoylelglycerin 649.
 Monobenzoylelglykol 649.
 Monocaprylin 649, 653, 654.
 Monoglyceride 641, 642, 647, 649.

- Monoglyceride, Acetylzahl 780, 782, 784.
 — Herstellung 721.
 — in kaltgetriebenen Seifen 857.
 — Löslichkeit 742.
 — in ranzigen Fetten 653.
 Monojodbehensaures Calcium 941.
 Monojodhydrin 721.
 Monopalmitin 721.
 Monopolin 179, 183, 192, 193.
 Monopolseife 901, 903, 904.
 Monostearin 648.
 Montanharz 970, 972.
 Montanillawachs 971.
 Montanon 968, 971.
 Montanpech 971.
 Montansäure 620, 621, 623, 970, 971.
 Montanwachs 298, 423, 482, 621, 622, 623, 699, 952, 967f.
 — destilliertes 970, 971.
 — Gewinnung 968.
 — Harzgehalt 970, 972.
 — in Kerzen 541.
 — zum Leimen von Papier 894.
 — raffiniertes 970, 971.
 — rohes 969, 970.
 — Prüfung 971, 972.
 — Zusammensetzung 969, 970.
 — Säurezahlbestimmung 972.
 — in Schuhcreme 933.
 — Verseifungszahlbestimmung 972.
 — Verwendung 969.
 — in Walzenfettbriketts 380.
 Montanwachs-Alkohole 634, 970.
 — -Säuren 623, 970.
 Moorescher Zündpunktsprüfer 69.
 Mop-Öle 285.
 Morawskische Harzreaktion 330, 922, 924.
 — — bei Sulfurolivenöl 741, 873.
 — — bei Wollfett 965, 966.
 Moreni-Erdöl 142, 152.
 Moschus in Seifen 887.
 Moto-Isomerie der Glyceride 642.
 Motor Cycle Oil 352.
 — fuel 250.
 Motorbootöl 348.
 Motorenbenzin 71, 179, 184f., s. auch Benzin.
 Motorenbenzol 189, 190, 574.
 — Flammpunkt 71.
 — Klopfestigkeit 183.
 — Zündpunkt 71.
 Motorenöl (Schmieröl) 346, 348, 350, 352, 355, 357, 372f.
 Motoröl (Treiböl) aus Schiefer 544.
 — s. auch Dieselmotorenöl (Treiböl).
 Mowrahfett 640, 742, 788.
 Mowrahmehl, zur Saponin-gewinnung 892.
 Mowrah Samen 722.
 — Fettgehalt 723.
 Mucksche Verkokungsprobe 256.
 Muskatbutter 645, 788.
 Muskel, Phosphatidgehalt 668.
 Mutterkorn, Ergosterin-gehalt 636.
 Myristinsäure 620, 703, 705, 810.
 — Eigenleitfähigkeit 752.
 — in Erdöl 135.
 — Gitterkonstante 618.
 — Ketonranzigkeit 652.
 — Molekulardispersion 751.
 — Parachor 752.
 — Spez. Wärme 748.
 — Vorkommen 621, 787f.
 — in Wachsen 947, 953.
 — in Wollfett 961.
 Myristinsäure-äthylester 621.
 — -anhydrid 621.
 — -methylester 621.
 Myristinsäure Salze, Äqui-valentleitfähigkeit 862, 863.
 — — Hydrolyse 865.
 — — Löslichkeit 860.
 Myristo-dilaurin 646.
 — -dipalmitin 646.
 Nachschlags-Olivenöl 791.
 Nachtkerzensamenöl 619, 630, 740.
 Nadelholzteer 593, 594, 595, 596, 597.
 Nähmaschinenöl 354.
 Nageltauchprobe 587.
 Naphtha 177.
 Naphthalan 175.
 Naphthalin als Antioxyda-tionsmittel in Benzin 179.
 — Bestimmung 564, 566.
 — in Braunkohlenteer 521, 522, 536.
 — zur Herstellung von Fettspaltern 830.
 — hydriertes 578, s. auch Dekalin, Tetralin.
 — zur Molekulargewichtsbestimmung 98.
 — Nachweis in Steinkoh-lenurteer 561.
 — Pikrat 522, 566.
 — in Steinkohlenteer 556, 557, 558, 559, 560, 561, 565, 567.
 — in Straßenteer 584.
 Naphthalinöl 556, 564, 566, 568, 574.
 Naphthalinsulfosäure 590, 830.
 Naphthenate als Trocken-stoffe 909.
 Naphthene, in Benzin, Be-stimmung 210, 211.
 — in Birkenrindenteer 596.
 — in Erdöl 132f.
 — Konstitution 134.
 — kritische Lösungstem-peratur in Anilin 210.
 — in Normalbenzin 225.
 — polycyclische, Viscosi-tät 135.
 — in Transformatorenöl 279.
 — Trennung von Paraffi-nen 527f.
 — — durch Bakterien 529.
 — — — durch Destilla-tion im ternären Ge-misch 528.
 Naphthensäuren 433f.
 — Amide 436.
 — Aussalzung der Seifen 855.
 — Brechungsexponenten 440, 441.
 — Cadmiumsalze zur Trennung 436.
 — Charitschkoff-Reaktion 438.
 — Eigenschaften 437, 441.
 — in Erdöl 135, 136.
 — Ester 436, 440.
 — Flüchtigkeit beim Trocknen 441.

- Naphthensäuren, Formolit-
 reaktion 440.
 — Konstitution 435, 436.
 — korrodierende Wirkung
 334.
 — Nachweis 438.
 — — bei Gegenwart von
 Fettsäuren 438, 439,
 440.
 — Neutralölgehalt 438.
 — Prüfungen 437, 438.
 — in Seifen 854, 855, 874.
 — Spez. Gew. 437, 441.
 — technische 434, 441.
 — als Türkischrotölersatz
 901.
 — Tütünnikoff-Reaktion
 439.
 — Verwendung 437.
 — zur Zerstörung von
 Emulsionen 144, 145.
 Naphthensulfosäuren 434.
 β -Naphthol als Antikata-
 lysator 651, 898.
 — in Kerzen 541.
 — zur Kunstharzher-
 stellung 590.
 Naphthylamin 590.
 — als Antikatalysator für
 Transformatoröl 265.
 Naphthylene 596.
 Naßdampfzylinderöl (Satt-
 dampfzylinderöl) 348,
 350, 352, 356, 357.
 Nastjukoff-Reaktion (For-
 molitreaktion) 173.
 Natriumacetat, Äquiva-
 lentleitfähigkeit 863.
 Natriumalkoholat zur Ver-
 seifung 757.
 Natriumarachinat, Löslich-
 keit in Wasser 860.
 Natriumbehenat, Löslich-
 keit in Wasser 860.
 Natriumcaprinat, Äquiva-
 lentleitfähigkeit 863.
 Natriumcapronat, Äquiva-
 lentleitfähigkeit 863.
 Natriumcaprylat, Äquiva-
 lentleitfähigkeit 863.
 — Schutzwirkung (Gold-
 zahl) 860.
 Natriumhyposulfid (Blan-
 kit) als Bleichmittel
 694, 856.
 Natriumlaurat, Äquiva-
 lentleitfähigkeit 863.
 — Hydrolyse in alkoholi-
 scher Lösung 865.
 Natriummyristat, Äquiva-
 lentleitfähigkeit 863.
 Natriummyristat, Hydro-
 lyse in alkoholischer
 Lösung 865.
 — Löslichkeit in Wasser
 860.
 Natriumpalmitat, Äquiva-
 lentleitfähigkeit 863.
 — Hydrolyse in alkoholi-
 scher Lösung 865.
 — — in wässriger Lösung
 863, 864, 878.
 — Löslichkeit in Wasser
 859, 860.
 Natriumperborat in Seifen
 881, 890.
 Natriumperoxyd in Seifen-
 pulver 890.
 Natriumperoxydverfahren
 zur Halogenbestim-
 mung 108.
 — zur Schwefelbestim-
 mung 104.
 Natriumstearat, Äquiva-
 lentleitfähigkeit 863.
 — Hydrolyse in alkoholi-
 scher Lösung 865.
 — — in wässriger Lösung
 878.
 — Löslichkeit in Wasser
 860.
 Natronfett (Schmierfett)
 379.
 Natronlauge, Spez. Gew.
 und Prozentgehalt 984.
 Natronprobe nach Cha-
 ritschkoff 235, 342.
 Natural Gasoline 177.
 Naturasphalt 442f., s. auch
 Asphalt.
 — Asphaltogensäuren 426,
 452.
 — — anhydride 427,
 452.
 — von Bermudez 426, 427,
 442, 443, 446, 451, 453.
 — — raffiniert 444, 452.
 — Bestimmung neben
 Steinkohlenteer (pech)
 454.
 — Bitumen, Zerlegung
 404, 405, 406, 452, 453.
 — Bitumengehalt, Be-
 stimmung nach
 A.S.T.M.-Vorschrift
 447.
 — — nach deutschen
 Normen (Deutscher
 Straßenbau-Verband)
 447, 448.
 — — — nach Hoepfner
 und Metzger 448.
 Naturasphalt, Bitumenge-
 halt, Bestimmung nach
 Prettner 450, 451.
 — — — nach Suida und
 Janisch 448, 449, 450.
 — von Derna 442, 444.
 — Duktilität 404, 446.
 — Eigenschaften 404, 446.
 — Emulsionen 445, 464f.
 — Entstehung 443, 444.
 — Erweichungspunkt 404,
 446.
 — Farbe 446.
 — Gewinnung 444.
 — Härte 446.
 — Jodzahl 454, 455.
 — Löslichkeit 446.
 — ölige Anteile 404, 428,
 453.
 — Paraffingehalt 404.
 — Säurezahl 426.
 — Schwefelgehalt 427,
 443.
 — von Selenizza 404, 442.
 — von Sizilien 442, 444,
 445.
 — Spez. Gew. 404, 446.
 — von Trinidad 404, 426,
 427, 442, 443, 446, 451,
 452, 453.
 — Trinidad épuré 444.
 — unlösliche Stoffe 447f.
 — Unterscheidung von
 Erdölaspalt 426f.
 — Verarbeitung 445.
 — Verkokungsrückstand
 451.
 — Verseifungszahl 427.
 — Verwendung 445.
 — Vorkommen 442.
 — Zusammensetzung 443.
 Naturasphaltbitumen,
 deutsche Normen 459,
 460.
 Naturasphaltgestein 442.
 — fettes 444.
 — mageres 444.
 Naturvaselin, Ceresin aus
 469.
 — Eigenschaften 306, 308.
 — Herstellung 305.
 — Unterscheidung von
 Kunstvaselin 307f.
 — Verwendung 306.
 Neats Foot Oil 802.
 Neocerotinsäure 622.
 Neomerpin 578.
 Neoresit 590.
 Neosapin 856.
 Net calorific value 80.
 Netzfähigkeit 901, 903.

- Netzmittel 901, 930.
 Neunzig-Prozent-Punkt 194, 196.
 Neutralfett, Acetylierung 783, 784.
 — in konsistenten Fetten 385, 387.
 — in Olein und Stearin 831, 832, 833.
 — Raffinationsverlust 692, 693, 944, 945.
 — in Rohfetten 729.
 — in Seifen 857, 871, **873**, 876.
 Neutral Oils 313.
 Neutralisationszahl 110, 755.
 N'gart Oil 800.
 Nichtlöser, in Nitrocelluloselacken 918.
 Nichttrocknende Öle 616, **790f.**, 824.
 — — Dispersion 751.
 — — Unterscheidung von trocknenden 732.
 Nickel als Dehydrierungskatalysator 524.
 — als Fetthärtungskatalysator 820f.
 — in (gehärteten) Fetten 826.
 — — — Nachweis und Bestimmung 828.
 Nickeloxyd als Katalysator zur Paraffinoxydation 698.
 Nickelverbindungen als Härtungskatalysatoren 820.
 Niere, Phosphatidgehalt 668.
 Nigeröl 744, 935.
 Nirmfett 631.
 Nitrile in Braunkohlenteer 488.
 — in Steinkohlenteer 554, 564.
 Nitrilsynthese der Fettsäuren 717, 718.
 Nitrierung zur Abscheidung aromatischer Kohlenwasserstoffe 208, 209, 214, 522.
 Nitrobenzol, Oberflächenspannung 407.
 — als Parfümierungsmittel 121, 122, 285.
 Nitrobenzolzpunkt 295, 472, 473.
 Nitrocellulose, Stickstoffgehalt 921.
 Nitrocelluloselacke 918.
 Nitroglycerin 851.
 Nitronaphthalin 122.
 Nitrophenylhydrazin zum Ketonnachweis 506.
 Nitroso-triacetonamin zur Messung der Hydroxylionenkonzentration 863.
 Niveacreme 943, 961.
 Nobel-Test 838.
 Nonadecan 132.
 Nonadecanaphthen 134.
 Nonadecan-disäure 632.
 Nonadecansäure 618, 620.
 — -äthylester 618, 621.
 — -anhydrid 621.
 — -methylester 621.
 Nonakosan 132.
 Nonakosansäure 618, 620, 623.
 — -äthylester 618.
 Nonakosylen 965.
 Nonan 132.
 Nonanaphthene 133.
 Nonen 513, 515.
 Nonylaldehyd in ranzigen Fetten 654, 656.
 — als Spaltprodukt ungesättigter Fettsäuren 628, 629.
 Nonylen s. Nonen.
 Nopinen 599, 600.
 Normannsche Hydroxylzahlbestimmung 784.
 Normalbenzin 165, 191, 192, 193, **225**, **226**.
 — Flammpunkt, Zündpunkt 71.
 Novolake 591.
 Nußöl (Walnußöl) 739, 743, **800**, 935.
 Nutmeg Butter 788.
 Obenschmierung 214.
 Oberflächenaktivität von Seifenlösungen 866, 867.
 Oberflächenspannung 38f., 229, 323, 407.
 — Bestimmung mit Blasendruckapparat 41.
 — — nach Filmabreißmethode 39, 40.
 — — mit Stalagmometer 40.
 — von Fetten und Fettsäuren 39, 620, 752.
 — von Seifenlösungen 866.
 — verschiedener Stoffe 39.
 Oberflächenspannung des Wassers, Einfluß von Saponinen 892.
 Oberschalseife 855.
 Octadecadiensäure 626, s. auch Linolensäure.
 Octadecan 132.
 Octadecanol (Octadecylalkohol) 634.
 — Acetyl- und Hydroxylzahl 781.
 — Darstellung 717.
 — Vorkommen 633, 635, 953.
 Octadecatriensäure 626, s. auch Elaeostearinsäure, Linolensäure.
 Octadecensäure 626, s. auch Elaidinsäure, Isoölsäure, Ölsäure, Petroselinensäure, Vaccensäure.
 Octadecinsäure 626, s. auch Stearolsäure, Turirinsäure.
 Octakosan 132.
 Octakosanol 634, 781.
 Octakosansäure (Montansäure) 618, **620**, 622, 623, 970.
 — -äthylester 618, 621.
 — -anhydrid 621.
 Octan 43, 132, 190, 529.
 — Iso-Octan, Klopffestigkeit 182, 222.
 Octanon (Amyl-äthylketon) 501.
 Octanthren 579.
 Octanzahl 222, 223, 259.
 Octen 515, 516, 519.
 Octohydroanthracen 579.
 — -sulfosäure 579.
 Octohydrophenanthren 579.
 Octonaphthene 133.
 Octracen 579.
 Octylaldehyd 654.
 Octylalkohol 734.
 Octylen s. Octen.
 Ökonomieife 858, 859.
 Ölbeizen 694, 900.
 Öle s. Fette, Harzöl, Mineralöle, Teeröle usw.
 — ätherische 121, 727, 887.
 — geblasene s. Geblasene Öle.
 — zur Konservierung von Bausteinen 975, 976.
 Ölfarben 915f.
 — Bindemittelgehalt 917.

- Ölfarben, Pigmentgehalt 916, 917.
 — Verdünnungsmittel 915, 916.
 Ölf Früchte, Fettgehalt 723.
 Ölgas 244, 551.
 Ölgasteer 553, 554, 555, 558, 559.
 Ölkitt 915.
 Ölkohle 359, 360.
 Ölkuchen, Fettgehalt 723.
 — Phosphatidgehalt 668.
 Öllacke 918, 921.
 Ölnischungen, Flammpunkt 56.
 — Viskosität 12, 13, 14.
 Ölpalme 695.
 — Früchte, Fettgehalt 723.
 Ölprobiermaschinen 325, 326.
 Ölsaaten, Fettgehalt 723.
 — — Bestimmung 722, 723.
 Ölsäure 616, 641, 683, 684, 744, 862, 865, s. auch Isoölsäure.
 — Additionsprodukt mit unterjodiger Säure 767.
 — Bariumsulfid 707, 714.
 — Bromierung 711, 714.
 — Eigenleitfähigkeit 752.
 — Eigenschaften 626, 627.
 — Elaidinierung 625, 719.
 — freie, Berechnung aus Säurezahl 110, 756.
 — Härtung 820.
 — Hydrierung 624.
 — — ohne Katalysator 823.
 — Jodzählbestimmung 765.
 — — Gleichgewichtskonstante 768.
 — Kalischmelze 629, 719.
 — Konfiguration 625.
 — Konstitution 628.
 — im Menschenfett 689.
 — in Mischungen, Berechnung aus Jodzahl 541, 713, 764.
 — — aus Jodzahl und Rhodanzahl 775, 776.
 — Molekulardispersion 751.
 — in Nadelholzteeer 595.
 — Oxydation mit Permanganat 628, 704, 712.
 — Ozonisierung 628.
 — Parachor 752.
 Ölsäure in Phosphatiden 668.
 — Ranzigwerden 654, 655, 656.
 — Reindarstellung 714.
 — Rhodanzahl 775.
 — Spektralreaktion 964, 965.
 — Spez. Leitfähigkeit 681.
 — Spez. Wärme 749.
 — Sulfonierung 901, 902.
 — technische s. Olein.
 — Thalliumsulfid, Löslichkeit 703.
 — Trennung von festen und gesättigten Säuren 700f.
 — Verbrennungswärme 625.
 — Verdaulichkeit 687.
 — Vorkommen 627, 787f., 953.
 — Zinksulfid 707.
 Ölsäure-äthylester 627, 751.
 — — Ranzigwerden 654, 656.
 — -anhydrid 679, 680, 681.
 — -dibromid 711, 714.
 — — Emulsionszahl 401.
 — -methylester 627.
 — — Mischbarkeitszahl 401.
 — -ozonid 628.
 Ölsäureranzigkeit 652, 654, 658.
 Ölschiefer 544.
 Ölverdünnung 196.
 Önanthaldehyd (Önanthol) 654, 734, 939.
 Önanthsäure 620.
 — -äthylester 621.
 — -anhydrid 621.
 — -methylester 621.
 Önotheraöl 740.
 Ohio-Erdöl 130, 139, 140.
 — — asphalt 402.
 Oildag 394.
 Oiliness 315.
 Oklahoma-Erdöl 73, 130, 137, 140, 252, 291.
 Olefine s. Kohlenwasserstoffe, ungesättigte.
 Olein (Technische Ölsäure) 829, 831.
 — Aschengehalt 900.
 — Destillat- 831.
 — Herstellung 831.
 — Mackey-Test 899.
 — Prüfung 833, 834.
 — Saponifikat- 831.
 — Stockpunkt 834.
 Olein, Titer 834.
 — als Wollschmälzöl 897.
 — Zusammensetzung 831.
 Oleinalkohol 634, 635, 947, 948.
 Oleinersatzstoffe 831, 897.
 — Mackey-Test 899.
 Oleinschwefelsäure 830.
 Oleo-dibutyryl 722.
 — -dierucin 646.
 — -dilinolein 644.
 — -dipalmitin 789.
 — -distearin 646.
 Oleomargarin 637, 696, 803, 811.
 Oleonat 901.
 Oleosole 395, 396.
 Oleostearin 803.
 Oleo stock 696.
 Oleum animale foetidum 598.
 — jecoris aselli 808.
 — rusci 593.
 — terebinthinae 609.
 Oliven, Fettgehalt 723.
 Olivenkernöl 742, 790.
 Olivenöl 616, 656, 686, 705, 714, 790, 930, 937, 942.
 — Crismerzahl 743.
 — Denaturierung 727.
 — Dielektrizitätskonstante 97.
 — — Klaidinreaktion 732.
 — Erdnußöl-Nachweis 733, 734.
 — — Fluoreszenz 724, 725.
 — Gemischtsäuriges Glycerid aus 644.
 — Gewinnung 694.
 — Grenzflächenspannung gegen Wasser 43.
 — Mackey-Test 899.
 — Oberflächenspannung 39.
 — positive Sesamolreaktion bei reinem 736.
 — Raffination 694.
 — Rüböl-Nachweis 737, 738.
 — in Seifen 855, 858, 859, 868.
 — selektive Absorption 749.
 — Spez. Gew., Korrektion 744.
 — — Wärme 748.
 — Steringehalt 637.
 — Sulfonierung 901.
 — Sulfuröl-Nachweis 741.
 — Verwendung 694, 812, 940.

- Olivenöl, Viscosität 751.
 — mit Vitamin D versetztes 678.
 — Wärmeleitung 78.
 — für Wollschmalzen 896.
 Olivenöl-Fettsäuren, KritischesLösungstemperatur 744.
 — — Mackey-Test 899.
 Onctuosité 315.
 Optische Aktivität, Bestimmung 90f.
 — — des Erdöls 150, 151.
 — — von Fetten, Fettsäuren und Wachsen 749, 750.
 — — einzelner Stoffe s. diese.
 Organische Säuren, freie, Nachweis und Bestimmung 110, s. auch Säurezahl.
 Osmium als Härtungskatalysator 821.
 Osmotisches Verhalten von Seifenlösungen 863, 864.
 Ostwald-Viscosimeter 15.
 Otto-Koksofen 550, 557.
 Ovomargin 811.
 Oxy-buten in Holzgeistöl 594.
 Oxycholesterin 636, 961, 962, 967.
 — Reaktion nach Lifschütz 963.
 Oxydation nach Hazura 712.
 — von Kohlenwasserstoffen 697f.
 Oxydationszahl von Mineralölen 332.
 Oxydierte Fette s. auch Geblasene Öle.
 — — in Seifen 854.
 Oxyhydrochinon-methylenäther (Sesamol) 639, 735.
 Oxy-margarinsäure 956.
 Oxy-methyl-furfural zum Sesamölnachweis 736.
 Oxy-octadecenolsäure s. Ricinolsäure.
 Oxy-säuren, Acetyl- und Hydroxylzahl 780, 781, 782, 783.
 — Aussalzbarekeit der Seifen 854, 855.
 — in Dégras 931.
 — Estolidbildung 631, 782, 833.
 Oxy-säuren in Fetten und Wachsen 795, 799, 801, 951.
 — in geblasenen Ölen 927.
 — künstliche, aus ungesättigten Säuren 625, 712.
 — Lactonbildung 631, 782, 833.
 — in Montanwachs 969.
 — natürliche 631, 632.
 — petrolätherunlösliche, Bestimmung 729.
 — in Seifen 854, 871, 877.
 — in Standölen 910.
 Oxy-stearinsäure 830.
 — Acetyl- und Hydroxylzahl 781.
 — -Schwefelsäureester 830, 902.
 Ozokerit 467f., s. auch Erdwachs.
 — Crismerzahl 743.
 Ozon zur Paraffinoxydation 698.
 Ozonide von Fettsäuren 628.
 — von ungesättigten Kohlenwasserstoffen 509.
 Ozonisierung ungesättigter Verbindungen 510, 628, 629.
 Pacura 250, 311.
 Pale Oil 313.
 Palladium als Katalysator zur Dehydrierung 435, 523.
 — — zur Fetthärtung 821, 823.
 — — zur Paraffinoxydation 698.
 Palmfett 616, 621, 788, 811.
 — Carotingehalt 640, 674.
 — Diglyceride in altem 615.
 — Farbe 640, 749.
 — gesättigte Glyceride in 645.
 — Gewinnung 695.
 — Löslichkeit in Alkohol 742.
 — Säuregehalt 693, 695.
 — in Seifen 856, 858.
 — Spez. Gew., Korrektion 744.
 — zur Stearingewinnung 829, 830.
 — Verwendung 695, 696.
 Palmfett, Vitamingehalt 674, 675, 676, 678.
 Palmin 637, s. auch Cocosfett.
 Palmiste, Huile de 786.
 Palmitatlösungen, Äquivalentleitfähigkeit 862, 863.
 — Hydrolyse 863, 878, 879.
 Palmitinsäure 616, 619, 623, 644, 684, 689, 700, 708, 722, 787f., 820, 947, 953, 956.
 — Eigenleitfähigkeit 752.
 — Eigenschaften 620.
 — in Erdöl 135.
 — Flüchtigkeitsfaktor 710.
 — Gitterkonstante 618.
 — Hauptvorkommen 714.
 — Jodometrische Säurezahl 756.
 — durch Kalischmelze aus Ölsäure 629, 719.
 — Molekulardispersion 751.
 — in Nadelholztee 595.
 — Parachor 752.
 — in Phosphatiden 668.
 — Reindarstellung 714.
 — Spez. Wärme 748.
 — in technischem Stearin 829, 831.
 — Thalliumsalz, Löslichkeit 703.
 — Verdaulichkeit 687.
 Palmitinsäure-äthylester 618, 621.
 — -anhydrid 621, 680.
 — -methylester 621.
 Palmito-dimyrystin 646.
 — -diolein 646, 804.
 — -distearin 644, 646, 741, 804.
 — -oleo-linolein 646.
 Palmkernfett 621, 646, 710, 786, 810, 811, 812, 832.
 — A- und B-Zahl 763.
 — Bömersche Schmelzpunktsdifferenzzahlen 742.
 — Entsäuerung 692.
 — gehärtet 825.
 — gesättigte Glyceride in 645.
 — Gewinnung 695.
 — Hehnerzahl 758.
 — Reichert-Meißl- und Polenskezahl 759, 832.

- Palmkernfett, Säuregehalt, Berechnung 756.
 — in Seifen 854, 857, 875.
 — Spez. Gew., Korrektur 744.
 — Trocknung zur Analyse 726.
 — Verwendung 695.
 Palmkernfettsäuren 744, 871.
 Palmkernöl s. Palmkernfett.
 Palmöl s. Palmfett.
 Panamanußfett s. Tucumakernfett.
 Panamarinde 892.
 Pankreas-Lipase 688.
 Para français 937.
 Parachor 38, 752.
 Paraffin 288f.
 — amorphes 289, 307, 471.
 — in Asphaltbitumen 418.
 — Ausdehnungskoeffizient 294.
 — Bestimmung, deutsche zollamtliche Vorschrift 170.
 — — durch Schwitzen 301.
 — — englische Vorschrift 170, 172.
 — — in Asphalt und Pech 418f.
 — — in Braunkohlenteer 536.
 — — in Erdöl 169f.
 — — in Paraffinmassen 172, 300f.
 — — in Rohanthracen 571.
 — — mit Aceton 536.
 — — mit Alkohol-Äther 171, 172, 301.
 — — mit Butanon 172, 301.
 — — mit Pyridin 419, 420.
 — — nach Engler-Holde 171, 172.
 — — nach Erdmann 536.
 — — nach Müller und Wandycz 419.
 — — nach Scheller 170, 171.
 — — nach Schwarz und v. Huber 172.
 — — nach Suida und Kamptner 420.
 — — Vorschrift des Deutschen Straßenbau-Verbandes 419.
 Paraffin in Bienenwachs 954, 957f.
 — aus Braunkohlenteer 539, 540.
 — — Unterscheidung von Erdölparaffin 539.
 — Brechungsexponent 294, 472, 477.
 — — Änderung durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure 478.
 — Brennpunkt 295.
 — in Ceresin, Nachweis 474f.
 — chemische Zusammensetzung 288, 289.
 — Crismerzahl 743.
 — Dielektrizitätskonstante 97.
 — Eigenschaften 292, 293.
 — aus Erdöl 288f.
 — Erstarrungspunkt 296f.
 — Erweichungspunkt (Ring und Kugel) 298.
 — in Faktis 937.
 — Farbe 292, 294.
 — Flammpunkt 295.
 — Formolitrektion 300.
 — Geruch 294.
 — Gewinnung 291, 292.
 — Hartparaffingehalt 301.
 — aus Hochofenteer 558.
 — Hochvakuumparaffin 292.
 — Jodzahl 539.
 — Kontraktion beim Erstarren 294.
 — kristallisierbares 289, 290, 307.
 — in Lederfett 930.
 — Leitfähigkeit 96.
 — Lichtbeständigkeit 299.
 — Löslichkeit 292, 293.
 — Mechanische Verunreinigungen 300.
 — Molekulargewicht 289, 471, 472, 473.
 — Nachweis in Fetten 113.
 — Naßschwitzung 292.
 — Nitrobenzolkpunkt 295, 472, 473.
 — Oberflächenspannung 39.
 — Ölgehalt, Bestimmung durch Abpressen 302, 303.
 — — — durch Konsistenzmessung 304.
 — — refraktometrische Bestimmung 303, 304.
 Paraffin, Oxydation zu Fettsäuren 698, 699.
 Probenahme 293.
 aus Schieferteer 547.
 — Schmelzpunkt 295, 471, 472, 473.
 — Schmelzwärme 299.
 — in Schmieröl 321, 341.
 — Schwitzen 292.
 — — zur Analyse 301.
 — Siedepunkt 295, 473.
 — Spez. Gew. 294, 472.
 — Spez. Wärme 74, 299.
 — aus Steinkohlenurteer 560, 561.
 — synthetisches 289, 290, 473.
 — aus Torfteer 551.
 — Transparenz 292, 312.
 — Trockenschwitzung 292.
 — Verwendung 293.
 — Wärmeleitung 78.
 — Weichparaffingehalt 301.
 Paraffin-Bacterium 529.
 Paraffinbasische Öle 137, 138.
 Paraffingehalt verschiedener Erdöle 141, 143, 170, 171, 291.
 — in Braunkohlenteer 536.
 Paraffinhaltige Erdölprodukte, zollamtliche Unterscheidung 310, 311.
 Paraffinkerzen 540f.
 — Biegeprobe 542.
 — fremde Zusätze 541.
 — photometrische Prüfung 540.
 — Stearinsäuregehalt 541.
 Paraffinkohlenwasserstoffe in Benzin 213.
 — in Benzol 576.
 — in Erdöl 131, 132.
 — in Transformatorenöl 279.
 — Trennung von Naphthenen 527f.
 — Zerstörung durch Bakterien 529.
 Paraffinkrätze 176, 291.
 Paraffinmassen 172, 300, 536.
 — Phenolbestimmung 538.
 Paraffinöl aus Braunkohlenteer 253, 497, 537.
 — Dielektrizitätskonstante 97.
 — Elementaranalyse 253.

- Paraffinöl aus Erdöl 157, 158, 159, 286.
 — in Faktis 937.
 — als Fluxmittel für Asphalte 416, 425.
 — Heizwert 253.
 — pharmazeutische Verwendung 177, s. auch Paraffinum liquidum, Vaselineöl.
 — als Salatöl 176.
 — Spez. Wärme 397.
 — Verdampfungswärme 397.
 — Wärmeleitfähigkeit 397.
 — Wasserlösungsvermögen 116.
 Paraffinschuppen 292, 300.
 Paraffinteer (aus Torf) 551.
 Paraffinum durum 293.
 — liquidum 175, 286, 288.
 — solidum 293, 473.
 Parafflow 139, 312, 313.
 Paranaß, Fettgehalt 723.
 Parellin 974.
 Parfümierungsstoffe 121, 876, 887.
 Parfümranzigkeit 650, 652, 654, 658.
 Patentterpentinöl 608.
 Pech s. Braunkohlenteerpech, Erdölaspalt, Erdölrückstände, Fettpech, Glycerinpech, Holzteepech, Steinkohlenteerpech.
 Pechmannscher Dachkitt 915.
 Pelargonaldehyd s. Nonylaldehyd.
 Pelargonsäure 618, 620.
 — als Abbauprodukt ungesättigter Säuren 628, 629, 655, 661, 704.
 — Trennung von höheren gesättigten Säuren 704.
 Pelargonsäure-äthylester 621.
 — -anhydrid 621.
 — -methylester 621.
 Pellagra, Gegenwirkung von Vitamin B₂ 676.
 Pendel-Viscosimeter 14.
 Penetrometer 37, 382, 412.
 Penicillium glaucum 651, 652, 654, 817.
 Pennsylvanisches Erdöl 73, 130, 136, 139, 140, 152, 291.
 — — Asphalt 402.
 Pensky-Martens-Flammpunktsprüfer 61, 62.
 Pentachloräthan 610.
 Pentadecan 132.
 Pentadecanaphthene 134.
 Pentadecansäure 618, 620.
 — -äthylester 618, 621.
 — -methylester 621.
 Penta-isovaleryl-glucose 682.
 Pentakosan 132.
 Pentakosandiol in Car-naubawachs 951.
 Pentakosanol 634.
 Pentakosansäure 618, 620, 622.
 — -äthylester 618, 621.
 — -methylester 621.
 Penta-lauryl-glucose 682.
 Pentamethylenringe in Naphthenen und Naphthensäuren 134, 135, 435.
 Pentan 131, 190, 201, 222.
 Penta-palmityl-glucose 682.
 Penta-stearyl-glucose 682.
 Pentatriakontan 132.
 Penten 509, 515, 518, 519.
 Perbenzoesäure 515, 628, 713.
 Perborat in Seifen 854, 881.
 — in Seifenpulver 890.
 Perbuttersäure 516, 517.
 Percarbonat in Seifenpulver 890, 891.
 Perchloräthylen 610.
 Peressigsäure 516, 517, 518, 628, 713.
 Perglycerin 836.
 Perillaöl 777, 800, 935.
 Perkaglycerin 836.
 Permanente Gase von der Erdöldestillation 430, 431.
 Peroxyde in Benzin 218.
 — — Nachweis und Bestimmung 220.
 — in ranzigen Fetten 654, 655.
 — — — Nachweis und Bestimmung 658.
 — in Seifen 854.
 — in altem Terpentinöl 600.
 Perpetolverfahren 579.
 Perpropionsäure 516, 517.
 Persäuren, organische, zum Abbau ungesättigter Verbindungen 515f., 628.
 Persapolverfahren 694.
 Persisches Erdöl 129, 152.
 — Leuchtöl 228.
 Persulfate als Bleichmittel für Fette 694.
 — — für Seifen 856.
 — in Seifenpulver 890.
 Pertürkol 901.
 Petersiliensamenöl 627, 645.
 Petrol 177.
 Petroläther 179.
 — Dielektrizitätskonstante 97.
 — zur Fettextraktion 723.
 — Leitfähigkeit 96.
 — zur Narkose 175.
 — zur Oxysäurenabscheidung 729.
 Petrolatum 280, 305.
 — zur Ceresingewinnung 468, 469.
 — Jelly 305.
 — Stock 305.
 Petrolene 404, 406.
 Petroleum s. Leuchtpetroleum, Erdöl.
 Petroleumasphalt, Petroleumpech s. Erdölaspalt.
 Petroleumbenzin 177f., s. Benzin.
 Petroleum naphtha 177.
 Petroleumprober 57.
 Petroleumschwanz von Benzin 191, 196.
 Petroleumvergiftung 176.
 Petrolheizöl 252.
 Petrolit 57.
 Petrolkoks 429, 430.
 Petroselinsäure 626, 627, 629, 641, 683.
 — Abbauprodukte 705.
 — Rhodanzahl 775.
 Petrosulfol 547.
 Pfeilringspalter 830.
 Pferde fett 619, 804, 856.
 Pferde kamm fett 804.
 Pferde öl 805.
 Pfirsich kern öl 39, 792.
 Pflanzenfette s. Fette, Pflanzliche.
 Pflanzenfettsäuren 944.
 Pflanzenleim, Nachweis 895.
 Pflanzenschleim als Bohrerersatz 402.
 — als Emulgator in Asphaltemulsionen 465.
 — in kosmetischen Cremes 943.

- Pflanzenschleim, Nachweis 850, 895.
 Pflanzenseisefette 812.
 Pflasterausgußmasse 462.
 Pflugnotorenöl 348.
 Pharmazeutische Verwendung von Erdölprodukten 175f., 287, 306, 307.
 — von Fetten, Fettprodukten usw. 690, 940f.
 Phellandren 600.
 Phenanthren 556, 567, 568.
 — Bestimmung 571.
 — hydriertes 579.
 Phenol (Carbolsäure), Bestimmung in Carbolöl 567.
 — Bromierung 496, 589.
 — Farbenreaktion mit Millons Reagens 425, 567.
 — hydriertes 577, 578, s. auch Hexalin.
 — zur Molekulargewichtsbestimmung 98.
 — Phenylurethan 491.
 — Sulfosäure 494.
 Phenol-Aldehydharze 926, s. auch Bakelite, Phenolkondensationsprodukte.
 Phenole als Antiklopfmittel 216.
 — (saure Öle, Kresot), Bestimmung 537, 538, 565, 580, 582.
 — — — im Schwelwasser 535.
 — — — in Braunkohlenteer 488, 489f., 536.
 — — — Bromierung 496.
 — — — Diazoreaktion 329, 330.
 — — — Einfluß auf Leitfähigkeit von Ölen 96, 377.
 — — — in Erdöl 110, 129.
 — — — als Flotationsöle 974.
 — — — in Holzteer 594, 595.
 — — — in Imprägnierölen 579, 580.
 — — — Methylierung 495.
 — — — in Schieferteer 545, 546, 548.
 — — — in Seifen 887.
 Phenole (saure Öle, Kresot) in Steinkohlenteer 554, 556, 565, 567, 568.
 — — — in Steinkohlenteer 559, 561.
 — — — in Torfteer 551, 552.
 — — — Trennung mittels der Allophansäureester 491.
 — — — mittels der Arylglykolsäuren 492, 493.
 — — — mittels der Carbaminsäureester 490, 491.
 — — — mittels der Phenolsulfosäuren 493, 494.
 — — — mittels der Phenylurethane 491.
 — — — Unterscheidung von Carbonsäuren 488.
 Phenolharze 490.
 Phenolkondensationsprodukte 590f.
 — Eigenschaften 590, 591.
 — Erkennung 591.
 — Herstellung 590.
 — Prüfungen 591, 592.
 — Verwendung 590, 591, 592, 593, 926.
 Phenolöl, Selbstzündungskurve 71.
 Phenol-(Kresol-)seifen 854, 887.
 Phenolsulfosäuren 494.
 Phenoplaste 591.
 Phenoxycyessigsäure 492, 493.
 Phenylpropionsäure, physiologischer Abbau 689.
 Phenylurethane von Phenolen 491.
 Phenylvaleriansäure, physiologischer Abbau 689.
 Phloroglucinreaktion ranziger Fette 655.
 Phosphatide 616, 668f., s. auch Lecithin.
 — Gewinnung 671.
 — Löslichkeit 670.
 — Phosphorbestimmung 672, 673.
 — Verbindungen mit Zucker 670.
 — Vorkommen 668.
 Photometer 238, 239.
 Phthalsäure-anhydrid zur Alkoholbestimmung 503.
 Phthalsäure-anhydrid für Kunstharze 590.
 — -ester als Weichmacher 918, 921.
 — -Glycerinester 926.
 Phthionsäure 619, 953.
 Physeter-Öl 948, s. Spermacetiöl.
 Physetersäure 626, 627.
 Physetölsäure 807.
 Phytosterinacetat 636, 732.
 Phytosterine 635, 728, 739.
 — Abscheidung zum Nachweis von Pflanzenfett 730, 731.
 — Acetyl- und Hydroxylzahl 781.
 — Änderung beim Eindicken fetter Öle 638.
 — Beziehung zur Erdölentstehung 150.
 — Digitonid 636, 731.
 — Eigenschaften 636, 637.
 — in gehärteten Fetten 827, 828.
 — Jodzahl 766, 769.
 — Krystallform 731.
 — Vorkommen 636, 637.
 Picen 429, 536.
 Picoline in Braunkohlenteer 487.
 Pigment in Ölfarben, Bestimmung 916, 917.
 Pikrinsäureverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe 523, 525, 566.
 Pilze in ranzigen Fetten 651, 652.
 Pimanthren 613.
 Pimarsäure 611, 612, 613, 614.
 Pinabietinsäure 613, 614.
 Pineinsäure 611.
 Pinen 508, 516, 599, 600, 601, 727.
 — -nitrolbenzylamin 604.
 — -nitrosochlorid 604.
 Pineöl 974.
 Pinolhydrat 600.
 Pinolin 338, 610, 614.
 Pissoiröle 579.
 Pix betulina 593.
 — juniperi 593.
 — liquida 593.
 Platin als Katalysator zur Dehydrierung 435, 523, 524.
 — zur Fetthydrierung 821, 823.

- Platin als Katalysator zur Paraffinoxydation 698.
 Plukenetiaöl 800, 935.
 Plusgatsch 291.
 Poise 8.
 Poiseuillesches Gesetz 15.
 Polarisation 90, s. auch Optische Aktivität.
 Polenskezahl 758f.
 Pollopas 926.
 Polnische Erdölasphalte 405.
 Polnisches Erdöl 129, 136, 142.
 Polyglycerine in Glycerin 842, 848, 849, 851.
 — in Glycerinpech 836.
 Polymerisation fetter Öle beim Eindicken 664, 665, 666, 927.
 — ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch konz. Schwefelsäure 510f.
 Polymerisierte Fettsäuren, Löslichkeit der Bleisalze 701.
 — Fette in Seifen 854.
 Polymorphie der Glyceride 642.
 Polynaphthene 135.
 Polynaphthensäuren 426, 436.
 Polyrinolsäuren 631, 939.
 Pomaden 942, 943.
 Porpoise Oil 806.
 Potok-Erdöl 136, 142.
 Potwaltran 946, 947, 948.
 Pour Point 53.
 Pouvoir calorifique 80.
 Präformin 678.
 Präparatfirnis 910.
 Präparierter Teer 462, 583f.
 Prästabilitöl 901.
 Precipitation Number 167.
 Premier Jus 696, 811, 812.
 Preßkuchen 722, 723.
 Preßtalg 696, 803, 811.
 Preßwachs 949.
 Prime white Petroleum 234.
 Pristan 638.
 Probenahme 122f.
 — bei Flüssigkeiten 124, 125.
 — bei Kohlen 126, 530.
 — bei Ölsaaten 126, 722.
 — bei Paraffin 126, 293.
 Probenahme bei salbenartigen Stoffen 126.
 — bei Seifen 869, 870.
 Propan 131, 560.
 Propionsäure 620.
 — als Abbauprodukt beim Öltrocknen 661.
 — -äthylester 621.
 — -anhydrid 621.
 — -methylester 621.
 Propolis 949.
 Propylen in Crackgasen 145.
 Propylthiophen in Ichthyolöl 506, 548.
 Proteingehalt von Preßkuchen 723.
 Protoglycerin 835, 837.
 Protoparaffin 289.
 Provenceöl 790.
 Provitamin 675, 677.
 Pseudocumenol (2,4,5-Trimethylphenol) 491, 493, 494.
 Pseudocumol 134, 490, 522.
 Pseudosäureform der Fettsäuren 617, 642.
 Pumpenmaschinenöl 343.
 Pumpherston-Blasen zur Schieferteerdestillation 546.
 Putzlappen, Öl aus 944.
 Putzöl aus Braunkohlenteer 537.
 — aus Erdöl 244, 350.
 — aus Schieferteer 544.
 Pyknometer 1, 3f.
 — nach Gintl 4.
 — nach Sprengel 5.
 Pyranol 263.
 Pyren 572.
 Pyridin in animalischem Teer 598.
 — in Braunkohlenteer 487.
 — in Steinkohlenteer 556, 565.
 Pyridinbasen, Bestimmung 565.
 — in Braunkohlenteer 486.
 — Einfluß auf Mackey-Test 898.
 — in Erdöl 136, 141.
 — in Schieferteer 545.
 — in Steinkohlenteer 554, 564, 565, 567.
 — in Torfteer 551.
 — Zerlegung 486.
 Pyridinsulfat-dibromid zur Jodzahlbestimmung 767.
 Pyrindan 487.
 Pyroabietinsäure 613.
 Pyrobitumen 403.
 Pyrobitumina, asphaltische 442, 451.
 Pyrogallol in Buchenholzteer 595.
 Pyroparaffin 289.
 Pyropissit 481.
 Pyrrol 488, 545.
 Quark in Butter 815.
 Quecksilber, Oberflächenspannung 39.
 — -additionsverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe 513.
 Quecksilberoxycyanid in Seifen 854.
 Quillajarinde, Saponin 892.
 Rabuka-zamé-Leberöl 634.
 Rachitis, Gegenwirkung von Vitamin D 678.
 Radiostol 678.
 Radium in Erdölwässern 130.
 Raffination einzelner Stoffe s. diese.
 Raffinationsabfälle der Erdölverarbeitung 431f.
 Raffinationsgoudron 432.
 Raffinose, Fettsäureester 682.
 Rahm 810.
 Raman-Effekt 753, 754.
 Randwinkel 44.
 Ranziditätsreaktionen 654f.
 Ranzigwerden von Fetten 649f.
 — — Ketonranzigkeit 652, 658.
 — — Nachweis der Ketonranzigkeit 658, 659.
 — — — der Säureranzigkeit nach v. Fellenberg 657.
 — — — nach Kreis 655.
 — — Ölsäureranzigkeit 652, 654, 655.
 — — Ranziditätsprodukte 653f.
 — — Ursachen 650, 651, 652.

- Rapsöl s. Rüböl.
 Rapssamen, Fettgehalt 723.
 Rasierseifen 856, 857, 877.
 Recovered Oil 944.
 Red Oil 313.
 Redwood-Viscosimeter 30f., beachte auch XI.
 Reformbrenner 236.
 Refraktion 87f.
 — Bestimmung 88, 89, 90.
 — spezifische 87.
 Reaktionsäquivalente 87.
 Refraktometer 88, 89.
 Reibung, flüssige 314.
 — Einfluß der Schmierung 314f.
 — halbflüssige 315.
 — innere s. Viskosität.
 — trockene 314.
 Reibungskoeffizient 325.
 Reibungswaage von Dufing 325.
 Reichert-Meißl-Zahl 758f.
 — — — Bestimmung 759.
 — — — bei Fett-Mineralölmischungen 761.
 — — — von Butter-Cocosfettmischungen 760.
 — — — von geblasenen Ölen 928.
 Reid-Verfahren zur Dampfdruckmessung 199.
 Reinbenzol, B.V.-Vorschriften 573.
 Reinduröl zur Konservierung von Bausteinen 975.
 Reinfarnblütenextrakt 619.
 Reintoluol, B.V.-Vorschriften 573.
 Reinxylol, B.V.-Vorschriften 573.
 Reisöl 798.
 Resinate s. harzsaure Salze.
 Resinit 591.
 Resit 591.
 Resitol 591.
 Resol 590.
 Resorcinreaktion ranziger Fette 655.
 Reten 595, 612, 614.
 — hydriertes 338.
 Rhodanide ungesättigter Fettsäuren 775.
 Rhodanzahl 773f.
 — Bestimmung 776.
 Rhus succedanea 631, 632.
 Ricardo-Motor 225.
 Richteröl 202.
 Ricin 690, 696.
 Ricinelaidsäure 625, 632, 633.
 Ricinin 690.
 Ricinolsäure 616, 632, 633, 683, 691, 793, 902, 903.
 — Acetyl- und Hydroxylzahl 781.
 — Elaidinierung 625.
 — Estolidbildung 631.
 — Löslichkeit 729.
 — Konstitution 631.
 — Reaktion mit Phosgen 734.
 — Reindarstellung 716.
 — Rhodanzahl 775.
 — sulfonierte 902.
 Ricinolsäure-äthylester 633.
 — -ester Sulfonierung mit Chlorsulfonsäure 901.
 — -methylester 633, 750.
 Ricinolschwefelsäure 902, 903, 906.
 — Kalksalz 903.
 — Magnesiumsalz 903.
 Ricinstearolsäure-dijodid (Dijodyl) 941.
 Ricinuslipase 647, 793.
 Ricinusöl 616, 631, 633, 645, 757, 763, 792, 939.
 — Absorptionsspektrum 749.
 — Acetylzahl 781.
 — Aussalzung der Seifen 855, 861.
 — Benetzungswärme an Metallpulver 324.
 — Crismerzahl 743.
 — Dielektrizitätskonstante 97.
 — Faktisbildung 937.
 — in Fettkernen 930.
 — Fluoreszenz 724.
 — gehärtetes 825.
 — Gewinnung 696.
 — in Haarpflegemitteln 943.
 — Hydrierung 824.
 — Kältebeständigkeit der Seifenlösung 733.
 — Kalischmelze 734.
 — lösliches (mineralölliches) 318, 939.
 — Löslichkeit 734, 742, 743.
 — Nachweis 734.
 — Oberflächenspannung 39.
 — Optische Aktivität 750, 793.
 Ricinusöl, pharmazeutische Verwendung 940.
 — Raffination 696.
 — als Schmieröl 317, 347, 939.
 — in Seifen 872, 875, 876.
 — Spez. Gew., Korrektion 744.
 — Spez. Wärme 748.
 — Sulfonierung 901, 902.
 — Verwendung 696.
 — Viskositätskurve 8, 9.
 — Wärmeleitfähigkeit 78.
 — als Weichmacher für Nitrocelluloselacke 918.
 — Zersetzung beim Erhitzen 734, 939.
 Ricinusöl-Emulsion 892.
 Ricinusölsäure-äthylester, Viskosität 751.
 — -methylester, Viskosität 751.
 Ricinusölsäuren, Kritische Lösungstemperatur in Essigsäure 744.
 — in Seifen 854, 872, 876.
 Ricinussamen, Fettgehalt 723.
 Lipase (fettspaltendes Ferment) 647, 651, 793, 831.
 Riechstoffe 121, 285, 640, 727, 868, 870, 887.
 Riemenwachs 380.
 Riesenfeld-Bandte-Methode (Benzinanalyse) 212.
 Rinderfett (Rindertalg) 627, 645, 646, 705, 802, s. auch Talg.
 — Gewinnung 696.
 — Phosphatidgehalt 668.
 — Speisetalg 818, s. auch Premier Jus.
 — Steringehalt 637.
 — Verdaulichkeit 687.
 — Verwendung 696, 855, 856, 857, 858, 942, 943.
 Rinderklauenöl 616, 696, 743, 802, s. auch Klauenöl.
 Rinderknochenfett 696, 802.
 Ringabreißmethode 39.
 Ring- und -Kugel-Methode 409.
 Robbentran 615, 696, 744, 806.

- Rochenleberöl 635.
 Rodwax 305.
 Röhrenwachs 305, 468.
 Röntgenspektren von Fettsäurekrystallen 618, 624.
 — von Schmierschichten 316.
 Roggen, Phosphatidgehalt 668.
 Roggenfett, Sitosteringehalt 636.
 Rohbenzol 566.
 Rohfette, Gewinnung 691.
 — Raffination 692.
 — Untersuchung 724f.
 Rohglycerin, Eigenschaften 837.
 — Probenahme 839.
 — Untersuchung 839f., s. Glycerin.
 Rohpetroleum s. Erdöl.
 Rohrkopfbenzin 177.
 Rohrzucker, in Glycerin 850.
 — in Margarine 817.
 — in Seifen 885.
 Rohrzuckerlösung zur Viscosimetereichung, Spez. Gew. und Viscosität 985, 986.
 Rolle-Ofen 482, 483.
 — — Schwelteer 521, 536.
 Rosin-Rema-Windtrockner 549.
 Rosmarinöl 121, 727.
 Rosolische Reaktion auf Saponine 893.
 Roßkastanien-Saponin 892, 893.
 Rostschutzöl 377.
 Rostschutzvermögen von Bohreröl 400.
 Rotations-Viscosimeter 14, 914.
 Rote Harze 429, 536.
 Roter Ölstein 544, 548.
 Rüßöl 624, 627, 645, 646, 756, 757, 793, 794, 927.
 — Crismerzahl 743.
 — Dierucin in altem 615, 647.
 — als Eichflüssigkeit für Viscosimeter 30, 35.
 — Erucasäure-Abscheidung 716.
 — geblasenes 926, 927, 928, 929.
 Rüßöl, gehärtetes, Erkennung 827.
 — als Gerbmittel 931.
 — Gewinnung 695.
 — als Härteöl 396, 397.
 — Hexabromidzahl 777.
 — Korrosion von Zementmörtel 976.
 — in Laternenöl 113, 115.
 — Nachweis 733, 737, 738.
 — Raffination 692, 695.
 — Säuregehalt 693.
 — als Schneideöl 398.
 — Spez. Gew., Korrektur 744.
 — Spez. Wärme 748.
 — Steringehalt 636, 637.
 — Sulfonierung 901.
 — Viscosität 8, 9, 751 794.
 Rüßölsäuren 744, 757.
 Rüßsen, Fettgehalt 723.
 Rückstandsbildung bei Benzin 219.
 — bei Schmierölen 358f.
 Rückstands-Schmieröle 313.
 Rückstandsteer 593.
 Rückstandszylinderöle, Kaliprüfung 55.
 Russische Erdöl-asphalte 405.
 — Erdöle 129, 130, 136, 142, 144, 152, 291.
 — Naphthensäuren 437, 441.
 Russische Erdöle 129, 131, 136, 137, 141, 142, 152, 291.
 — Naphthensäuren 434, 436, 437, 441.
 — Paraffine 294, 295, 472, 473.
 Sabromin 942.
 Saccharose s. Rohrzucker.
 — -fettsäureester 682.
 Sämischgerberei 929.
 Säureamide, Sulfonierungsprodukte 900, 902.
 Säuregehalt, Bestimmung s. Säurezahl.
 — — bei Bleicherden 979.
 Säuregoudron 431.
 Säuregrad nach Köttstorfer 755.
 Säureharze 431, 432, 433.
 — in Cumaronharz 589.
 Säuren s. Fettsäuren, Mineralsäuren.
 Säurezahl, Bestimmung 110, 111.
 — — Albert-Verfahren 923.
 — — in Harzen 922, 923.
 — — jodometrisch 755.
 — — in konsistenten Fetten 384.
 — — in Montanwachs 972.
 — — in Wachsen 954.
 — Definition 110.
 Safloröl 798.
 Safrol 602.
 Sajodin 941, 942.
 Salatöl 176, 812.
 Salben, medizinische und kosmetische 175, 306, 940, 943.
 Salbenartige Stoffe, Dichtebestimmung 4.
 — — Konsistenzmessung 382, 413.
 — — Probenahme 126.
 Salepsehlein 895.
 Salicylaldehyd-Reaktion auf ranzige Fette 658, 659.
 Salicylsäure in Seifen 867.
 — in Speisefetten 814.
 Salpetersäurereaktion auf Cottonöl 735, 928.
 Salzsäure, Spez. Gew. und Prozentgehalt 982.
 Samin 640.
 Sammler zur Erzaufbereitung 973.
 Sandarak 590, 921, 924.
 Sandarakolsäure 924.
 Sandasphalt 460.
 Sansibar-Coprah 695.
 Sansibarkopal 923, 924.
 Sanza-Olivenöl 694.
 Sapamin 859.
 Sapindus-Saponin 892, 893.
 Sapo kalinus 868.
 — — venalis 868.
 — medicatus 868.
 Sapogenin 894.
 Saponifikatolein 831.
 Saponifikat-Rohglycerin 837.
 Saponifikatstearin 831.
 Saponifikatverfahren 829, 830.
 Saponine 892f.
 Saponinlösungen in der chemischen Wäscherei 859.
 — Schaumkraft 892.

- Sapropel 148.
 Sardinenöl, japanisches (Japantran) 627, 808.
 Sardientran 624, 696, 740, 808.
 Sativinsäure 712.
 Satteldampfzylinderöl s. Naßdampfzylinderöl.
 Satzgehalt, Bestimmung 581, 582.
 Sauerstoff, aktiver, Bestimmung in Seifenpulver 890.
 — Bestimmung in permanenten Gasen 431.
 — freier in Ölen 334.
 Sauerstoffaufnahme von Mineralölen, Bestimmung 277, 333.
 — trocknender Öle 660, 661.
 Sauerstoffkompressoren, Schmiermittel für 318.
 Sauerstoffzahl trocknender Öle 660.
 Saure Öle s. Phengle.
 — Seifen 859, 864.
 Savonade 578.
 Saybolt-Chromometer 232.
 — Farbzahlen 233.
 — -Furöl-Viscosimeter 15, 29.
 — -Standard-Prüflampe 241.
 — -Thermo-Viscometer 229.
 — -Universal-Viscosimeter 15, 29.
 Schäumer zur Erzaufbereitung 973.
 Schalteröle 259f., s. auch Transformatorenöle.
 — Lieferbedingungen 260f.
 Schaumschwimmverfahren 973.
 Schaumvermögen von Seifenlösungen 866.
 — — Einfluß von Zusätzen 872, 892.
 — — Messung (Schaumzahl, Schaumvolumen) 888.
 Schellack 921, 924.
 — gebleichter 921.
 Schellolsäure 925.
 Schiefer, bituminöser 543f.
 — — Unterscheidung von Braunkohle und Asphalgestein 546.
 Schieferöl s. Schieferteeröl.
 Schieferteer 543f.
 — Gewinnung 545.
 — Verarbeitung 547.
 — Zusammensetzung 545, 546.
 Schieferteerbenzin 546.
 Schieferteeröl, als Härteöl 397.
 — Heizwert, Schwefelgehalt usw. 252.
 — Oberflächenspannung 341.
 — als Schmieröl 341.
 Schiffssches Reagens 206, 724.
 Schiffsmaschinenöl 345, 355.
 — Emulgierbarkeit mit Wasser 43, 368.
 — aus geblasenen Ölen 926f.
 Schmierabgabe von Dampfmaschinen 363.
 — von Transformatorenölen 264, 270f., s. auch Sludge-Test.
 Schlammzahl 274.
 Schleifen der Seifen 855.
 Schleimstoffe in Fetten 727.
 Schlichten 858.
 Schlüpfrigkeit von Schmierölen 315, 316.
 Schmelzen 896.
 — chemische Prüfungen 900.
 Schmalzöle s. Wollschmalzöle.
 Schmalz 804, 817, s. auch Schweinefett.
 Schmalzöl 804.
 — Crismerzahl 743.
 — Grenzflächenspannung gegen Wasser 43.
 Schmalzstearin 805.
 Schmelzausdehnung von Fetten 745.
 — von Paraffin 294.
 Schmelzbutter 652, 811.
 Schmelzmargarine 812.
 Schmelzpunkt 44.
 — Bestimmung 45.
 — bei Fetten und Fettsäuren 745, 746.
 — nach Polenske 746.
 — doppelter, der Glyceride 642, 745.
 — einzelner Stoffe s. diese.
 Schmelzpunktsdifferenzzahlen nach Bömer 741, 742, 818.
 Schmelzwärme 78.
 — von Paraffin 299.
 Schmierergiebigkeit 323.
 Schmierfette 378f., s. auch Konsistente Fette.
 Schmiermittel s. Konsistente Fette, Mineral-schmieröle.
 — ölfreie 318.
 — für tiefe Temperaturen 318.
 Schmieröle, compoundierte 113, 928, 929.
 — — Bestimmung von Reichert-Meißl- und Polenske-Zahl 761.
 — aus Erdöl s. Mineral-schmieröle.
 — Oxydation zu Fettsäuren 699.
 — aus Schieferteer 341, 544, 546.
 — aus Steinkohlenteer 340, 358, 359, 581, 582.
 — aus Steinkohlenurteer 560, 561, 562.
 Schmierölrückstände 358f.
 — Analyse 360, 361.
 — Zusammensetzung 360.
 Schmierölverdünnung 196, 373.
 Schmierseifen 854, 856, 859, 868, 869, 879.
 — Bestimmung des freien Alkalis 880.
 Schneideöle 397f.
 Schokoladenfette, Erstarrungspunkt-Bestimmung 745.
 Schrägretortenteer 254, 553, 554, 555, 557.
 Schüttgewicht von Bleicherden 978.
 Schuhcreme 933, 934.
 Schutzplatten, wasserdichte 463.
 Schwarzsensöl 794.
 Schwefel, aktiver s. Schwefel, korrodierender.
 — Bestimmung, A.S.T.M.-Verfahren 106.
 — — in der Calorimeterbombe 103.
 — — nach Carius 99.
 — — nach Engler-Heusler 105.
 — — nach Eschka-Rothe 103.

- Schwefel, Bestimmung in Faktis 938.
- nach Grote und Krekeler 102.
 - — I.P.T.-Verfahren 105.
 - — in leichtflüchtigen Stoffen 100, 102, 104f.
 - — mit Natriumperoxyd 104.
 - — nach Pringsheim 104.
 - — nach Rothe 103.
 - — in schwerflüchtigen Stoffen 101, 103, 104.
 - — nach Sielisch und Sandke 100.
 - — nach Ter Meulen und Heslinga 100.
 - zur Faktisherstellung 937.
 - freier, Bestimmung 218.
 - korrodierender 216, 278, 304, 334.
 - — Bestimmung 217, 218.
 - — Nachweis 217, 278, 304, 353.
- Schwefelchlorür, Einwirkung auf Fette 937.
- — auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe 214, 520.
- Schwefeldioxyd zur Mineralölraffination 145, 174.
- Schwefelgehalt von Asphalten 404, 405, 427, 443, 452, 453.
- von Erdölen 130, 131, 138, 139, 140, 141, 142.
- Schwefelkohlenstoff 554, 559.
- Brechungsexponent 190.
 - Explosionsgrenzen 201.
 - als Lösungsmittel für Asphaltbitumen 403, 404, 417, 446, 447, 448.
 - Nachweis und Bestimmung 575, 576.
 - physikalische Eigenschaften 691.
 - Zündpunkt 201.
- Schwefelsäure, Bestimmung in Türkischrotöl 906.
- Einwirkung auf aromatische und ungesättigte Kohlenwasserstoffe 169, 208, 211, 212, 213, 424, 428, 454, 510f.
- Schwefelsäure, freie, Bestimmung 109, 110.
- organisch gebundene, Bestimmung 589, 906, 907.
 - Spez. Gew. und Prozentgehalt 982, 983.
 - Unterscheidung von Sulfosäuren 432.
- Schwefelsäureester 235, 510, 649, 902.
- Schwefelsäureprobe 236, 576.
- Schwefelsäureverseifung 649, 829, 830.
- Schwefelverbindungen in Braunkohlenteer 504f.
- Schwefelwasserstoff, Bestimmung 218, 430.
- Nachweis 217.
- Schweflige Säure als Konservierungsmittel 814.
- Schwefligsäure-Eismaschinen, Schmierung 318.
- Schweinefett (-schmalz) 616, 646, 652, 691, 731, 804, 817, 818.
- Bömersche Schmelzpunktsdifferenzzahlen 741, 742.
 - Crismerzahl 743.
 - Fluoreszenz 724, 725.
 - Phosphatidgehalt 668.
 - Polenske-Zahl 760.
 - in Pomaden 943.
 - Reichert-Meißl-Zahl 758, 804.
 - Säuregehalt 817.
 - in Salben 940.
 - in Seifen 855, 856, 868.
 - als Speisefett 817, 818.
 - Spez. Gew., Korrektion 744.
 - Steringehalt 637.
 - Talg-Nachweis 741.
 - Verdaulichkeit 688.
 - Wassergehalt 817, 818.
- Schwelbenzin s. Benzin aus Braunkohlenteer.
- Schwelgas 534, 544.
- Schwelöle (Kienöle) 601.
- Schwelparaffin 539.
- Schwelteeer s. Braunkohlenteer, Steinkohlenurteeer.
- Schwelung 482, 483, 559, 560.
- im Laboratorium 531, 532.
- Schwerbenzin 179, s. Benzin.
- Schwerbenzol 564, 573, 610.
- Schwerpetroleum 73, s. auch Mineral Seal Oil.
- Schwimmprobe für Pechel 413.
- Schwimmseifen 857.
- Schwitzprozeß 292.
- Seal Oil 805.
- Sebacinsäure aus Ricinusöl 734.
- Sebonaft 392.
- See-Elfantentran 806.
- Seehundstran 806.
- Seelöwentran 806.
- Seetierfette 806f.
- Dispersion 751.
- Seifen 854f.
- Abrichten 856.
 - Alkali, freies 878f.
 - — — Bestimmung 879, 880.
 - — gebundenes 877.
 - — Gesamt- 877.
 - — kohlen-saures 880, 881.
 - Alkohol in 857.
 - — Bestimmung 886.
 - Ammoniumsalze, Bestimmung 882.
 - Ausbeute-Berechnung 877.
 - Aussalzen 854, 855, 861.
 - Bade- 857.
 - basische 864.
 - Beschwerungsmittel s. Füllstoffe.
 - Bleichung 856.
 - in Bohrl 402.
 - Borax, Bestimmung 884.
 - in Butter 816.
 - Carbonatgehalt, Bestimmung 881.
 - Casein 886.
 - für chemische Wäscherei 859.
 - Desinfektionsmittel 854, 867.
 - — Bestimmung 887.
 - Desinfektionswirkung 867.
 - Dextringehalt 885.
 - Di-, Monoglyceride in 857.
 - Eigelb 886.
 - Eiweißstoffe 886.
 - als Emulgator 465.
 - Eschweiger 857.
 - Fettansatz 854, 855.

- Seifen, Fettansatz, Ermittlung 875, 876.
 — flüchtige Stoffe 886.
 — flüssige 857, 868, 886.
 — Formaldehyd, Nachweis 887.
 — freie Fettsäuren in 857, 872.
 — Füllen 855, 857.
 — Füllstoffe, alkoholunlösliche, Bestimmung 882f.
 — — organische 885.
 — — wasserunlösliche 884.
 — Gebrauchswert 888, 889.
 — gehärtete Fette in 826, 854, 857, 875.
 — Gelatine 886.
 — Gelbildungsvermögen 860.
 — gepulverte 857, 869.
 — Gesamtfett 871, 872.
 — Giftigkeit 690, 691.
 — Glycerin- 857, 886.
 — — Bestimmung 886.
 — Grenzlaug 855, 861.
 — Grundseifen 855, 856.
 — Halbkern- 857.
 — halbwarm bereitete 857.
 — Harz in 854, 855, 868.
 — — Bestimmung 873, 874.
 — Hausseifen 854f.
 — Herstellung 854f.
 — Kali- 856, 868, 869.
 — Kaliumchlorid, Bestimmung 883.
 — Kaliumgehalt, Bestimmung 881, 882.
 — kaltgerührte 857.
 — Kartoffelmehl 885.
 — Kernfett, Bestimmung 875.
 — Kernseifen 854, 855, 856, 868, 869, 875.
 — Kochsalz, Bestimmung 883.
 — Kohlenwasserstoffe, Bestimmung 886.
 — in konsistenten Fetten 384.
 — Kresol in 854, 887.
 — Leimfett, Bestimmung 875.
 — auf Leimniederschlag 855.
 — Leimseifen 854, 856, 857.
- Seifen, Lieferbedingungen 868, 869.
 — Löslichkeit in Wasser 859, 860.
 — Lösungsmittel in 858.
 — — Bestimmung 886.
 — marmorierte 857.
 — Marsseiller 855, 859.
 — medizinische 854, 856, 868, 886, 887.
 — Naphthensäuren in 854, 855, 874.
 — Natriumgehalt, Bestimmung 882.
 — Natron- 855, 857, 868, 869.
 — Neutralfett in 857, 873.
 — Oxyssäuren in 854.
 — Perborat in 854, 881.
 — Peroxyde in 854.
 — Phenol in 854.
 — Phenole, Bestimmung 887.
 — — pilierte 855, 856.
 — — Probenahme 869.
 — — ranzige 876.
 — Ricinusölsäure in 854, 872.
 — Riechstoffe, Bestimmung 887.
 — in Rohfetten 724, 725, 726, 727.
 — Salicylsäure in 867.
 — Saponingehalt, Bestimmung 894.
 — saure 859, 864, 866, 872.
 — Schaumbeständigkeit 888.
 — Schaumkraft 888.
 — — Einfluß von Saponinen 892.
 — Schaumvolumen 888.
 — Schaumzahl 888.
 — Schleifen 855.
 — Schleimstoffe 886.
 — in Schmierölen 336.
 — zur Seidenentbastung 859.
 — zur Seidenfärberei 859.
 — — freies Alkali 879.
 — Spinnfähigkeit 889.
 — Stärke 885.
 — aus Sulfuröl 859.
 — Talkum, Bestimmung 884.
 — Textil- 857f.
 — Toiletteseifen 854, 855.
 — Transparent- 857, 885, 886.
- Seifen, Triäthanolamin in 858.
 — Trübungspunkt 889.
 — Überfettungsmittel 856, 876.
 — auf Unterlage 855.
 — Unverseifbares 873.
 — Walk- 858, 889.
 — Waschwirkung 866, 889.
 — Wassergehalt 870.
 — Wasserglas, Bestimmung 883.
 — für Wollwäscherei 858.
 — Zucker 857.
 — — Bestimmung 885.
 Seifenfette 944.
 Seifenflocken 856.
 Seifenlösungen, alkoholische, Hydrolyse 864, 865.
 — wässrige, Grenzflächen- spannung gegen Öl 42, 113, 866.
 — — Hydrolyse 862, 863, 864, 878.
 — — Hydroxylionen- Konzentration 863, 878, 879.
 — — Koagulation 861.
 — — kolloide Natur 859f.
 — — Leitfähigkeit 862, 863.
 — — Micellen in 861.
 — — Oberflächen- spannung 866.
 — — osmotisches Ver- halten 863, 864.
 — — Schäumen 866, 867.
 — — Taupunkt 863, 864.
 — — Viscosität 862.
 Seifenöle 434.
 Seifenpulver 890, 891.
 Seifenunterlagen 855.
 — Glyceringehalt 835.
 — — Bestimmung 840, 843.
 Seifigkeit verdorbener Fette 53.
 Seilschmiere 380, 388, 392.
 Selachylalkohol 635, 809.
 Selbstentzündlichkeit von Textilölen 897.
 Selbstentzündungs- tempe- ratur von Mineralölen s. Zündpunkt.
 Selbstzündungsklopfen 67, 182.
 Selbstzündungskurve 70; 71.

- Selen, als Dehydrierungs-
 katalysator 526.
 Semicarbazone zur Keton-
 identifizierung 500.
 Senföl 627, 738, 794.
 Senfsamen, Fettgehalt 723.
 Senkwaage 5.
 Separatorenöl 354.
 Sergersche Reaktion 732.
 Serolipase 687.
 Sesamin 639, 640, 750, 795.
 — Soltsiensche Reaktion
 737.
 Sesamöl 616, 733, **794**, 812,
 940.
 — Absorptionsspektrum
 749.
 — Baudouin-Reaktion
 735, 736.
 — Crismerzahl 743.
 — deutsches 798.
 — Dielektrizitätskon-
 stante 97.
 — Fluoreszenz 724.
 — gehärtetes 825, 827.
 — Gewinnung 695.
 — Jodadditionsprodukte
 (Jodipin) 941.
 — in Margarine 736, 811.
 — Nachweis 735f.
 — — biologischer 732.
 — Oberflächenspannung
 39.
 — Optische Aktivität 750.
 — Soltsien-Reaktion 737.
 — Spez. Gew., Korrektion
 744.
 — Steringehalt 637.
 — Unverseifbares 639,
 640.
 — Verdaulichkeit 688.
 Sesamölfettsäuren 736,
 744.
 Sesamol 639, 640, 735, 795.
 Sesamolin 639, 640.
 Sesamolreaktion 735, 736.
 Sesamsaat, Fettgehalt 723.
 Sesquiterpene in Braun-
 kohlentee 526.
 — in Campheröl 602.
 Setting Point 52, 296.
 Sharples-Verfahren 291,
 305, 312, 469.
 Sheafett 621, 714, 742, **788**,
 819, 829.
 — Unverseifbares 638,
 640.
 Shukoff-Verfahren 296.
 Sicherheitspetroleum 227.
 Siderolith 975.
 Siebanalyse 531.
 Sieburgsche Reaktion auf
 Saponine 893.
 Siedebeginn 162.
 Siedeendpunkt 195.
 Siedeschwanz 196, 373.
 Sierra-Leone-Butter 788.
 Silkkative s. Trockenstoffe.
 Silberbutyrat, Löslichkeit
 763.
 Silber-Kaliumcyanid in
 Seifen 854.
 Silberreaktion auf Al-
 dehyde 657, 838.
 Silbersalze zur Fettsäure-
 trennung 758, 761, 762.
 Silberseifen 856.
 Silberzahl 763.
 Silica-Gel zum Entschwe-
 feln von Erdöl 145.
 Silvinsäure 612.
 Sipalin 918.
 Sitosterin 636.
 Skimming 144.
 Sludge-Test 270, 271.
 Snyder-Test 272.
 Soapstock 692, 944.
 Soda in Seifen 867, 881.
 Sodoil 932.
 Sojabohnen, Fettgehalt
 723.
 — Phosphatidgehalt 668.
 — Phosphatidgewinnung
 aus 671, 672.
 Sojalecithin 672, 930.
 Sojaöl 616, 645, 692, **796**,
 935.
 — Fluoreszenz 724.
 — gehärtetes 825.
 — Gewinnung 695.
 — Hexabromidzahl 777.
 — Linolsäuregehalt 715.
 — Verwendung 695, 811,
 812, 856.
 Sojaseife, Hydrolyse 878,
 879.
 Solaröl 253, 537, 561.
 — aus Braunkohlenteer,
 Unterscheidung von
 Leuchtpetroleum 235.
 — als Speiseöl 176.
 Solaröl-Naphtensäuren
 434.
 Solidol 392.
 Soligene 437, 909.
 Soltsiensche Reaktion 736,
 737.
 Solventnaphtha s. Lösungs-
 benzol.
 Sommeröl 350.
 Sonnenblumenkerne, Fett-
 gehalt 723.
 Sonnenblumenöl 778, **796**,
 935.
 — Gewinnung 695.
 — Nachweis 741.
 — Spez. Gew., Korrektion
 744.
 — Verwendung 695, 811,
 812.
 Spaltungsfettsäuren 832.
 Spaltungsgrad von Fett-
 säuren 832, 833.
 Specköl 804.
 Specktrane 806, 807.
 Speisefette 810f., s. auch
 Butter, Margarine.
 — Buttergehalt, Bestim-
 mung 761f.
 — Cocosfettgehalt, Be-
 stimmung 761f.
 — gehärtete Fette als 811,
 826.
 — Konservierungsmittel
 813, 814.
 — Raffination 692, 693.
 — Untersuchung 812f.
 Speiseöle 812, 819.
 — Bleichherden für 979.
 Speisetalg 818, 829.
 Spermaceti s. Walrat.
 Spermacetiöl 616, 627, 634,
 725, **946**, 947, **948**.
 — Spez. Gew., Korrektion
 744.
 — Verseifungsprobe 114,
 947.
 Spezifische Drehung 92, s.
 auch Optische Aktivi-
 tät.
 — Leitfähigkeit (elektri-
 sche) 93.
 — Refraktion 87.
 — Wärme, Bestimmung,
 elektrisch 75.
 — — nach Graefe 74.
 — — von Fettlösungs-
 mitteln 691.
 — — mittlere 72.
 — — von Fetten und
 Fettsäuren 748.
 — — Temperaturab-
 hängigkeit 74.
 — — wahre 72.
 — — — von Fettsäuren
 749.
 — — — von Mineralölen
 73.
 Spezifisches Gewicht, De-
 finition 1.
 — — Bestimmung, Alko-
 holschwimmethode 6.

- Spezifisches Gewicht, Bestimmung mit Aräometer 5, 6.
 — — — bei festen Fetten u. dgl. 4.
 — — — bei Flüssigkeiten 3, 5, 6.
 — — — bei höherer Temperatur 4, 5.
 — — — mit Mohrscher Waage 5.
 — — — bei Pechen u. dgl. 562.
 — — — mit Pyknometer 3, 4, 5.
 — — — bei salbenartigen Stoffen 4.
 — — — Reduktion auf Vakuum 3, 986.
 Spicköl s. Wollschmälzöle.
 Spinacen 639.
 Spindelbaumöl 621.
 Spindelöl 344, 354, 357.
 — für Emulsionen 350.
 — -Naphthensäuren 434.
 Spinnfähigkeit von Seifen 889.
 Spinnoleine 831.
 Spirit 177.
 Spiritus s. Äthylalkohol.
 Spitz-Hönig-Verfahren zur Bestimmung des Unverseifbaren 114.
 Spratzprobe (Wassernachweis) 116, 265.
 Sprengel-Pyknometer 5.
 Springstift-Indicator 223.
 Spritlacke 921.
 Spritzfett 388, 582.
 Spülgasschmelzung 483, 532.
 Squalen 638, 639, 809.
 Surachany-Erdöl 136, 141, 142.
 Stabilisieren von Benzin 198.
 Stärke in Harzleim 895.
 — in Margarine 811, 816.
 — in Seifen 885.
 Stag Fat 802.
 Stalagmometer 40f.
 Stammer-Colorimeter 231.
 Stampfasphalt, Bitumengehaltsbestimmung 448f.
 — deutsche Normen 460.
 — Herstellung 445.
 — künstlicher 445, 460.
 Standard white Petroleum 234.
 Standöl s. Holzölstandöl und Leinölstandöl.
 Standölbildung 664f.
 Standöl-Viscosimeter 913.
 Starrschmier 378.
 — unverseifte 380.
 Staubbindende Öle 284f.
 Staubbefrei Trocknung 911.
 Staufferfett 378, 379, 388.
 Steam distilled wood turpentine 600.
 Steapsin 688.
 Stearidonsäure 630.
 Stearin (technische Stearinsäure) s. auch Stearinsäure, Tristearin.
 — Destillat- 831.
 — Eigenleitfähigkeit 752.
 — Erstarrungspunkt 748.
 — — englische Methode 833.
 — Herstellung 831.
 — in Kerzen 540, 541.
 — in kosmetischen Präparaten 943.
 — in Lederfett 930.
 — Prüfungen 833.
 — Saponifikat- 831.
 Stearineremes 943.
 Stearinkerzen 829.
 Stearinpech 380, 422, 834.
 Stearinsäure 616, 624, 644, 652, 683, 684, 700, 722, 733, 756.
 — Abbau zu Heptadecansäure 718.
 — Aufbau höherer Säuren aus 717.
 — Bestimmung nach Hehner und Mitchell 706, 707.
 — in Bienenwachs, Nachweis 954, 955, 956, 957.
 — in Ceresin 480.
 — Eigenschaften 620.
 — in Erdöl 135.
 — Flüchtigkeitsfaktor 710.
 — fraktionierte Fällung 708.
 — Gitterkonstante 618.
 — isomere, aus Tuberkelbacillenwachs 619, 953.
 — Konstitutionsbeweis 618.
 — in Menschenfett 689.
 — Mischungen mit Palmitinsäure 619, 623, 624.
 — Molekulardispersion 751.
 Stearinsäure zur Molekulargewichtsbestimmung 77, 99.
 — Parachor 752.
 — in Phosphatiden 668.
 — Reindarstellung 714.
 — Seifenlösungen, Hydrolyse 865, 878.
 — — Leitfähigkeit 862, 863.
 — Spez. Wärme 748, 749.
 — technische s. Stearin.
 — Thalliumsals. Löslichkeit 703.
 — Verdaulichkeit 687.
 — Veresterung mit Glycerin 720.
 — Vorkommen 621, 787f.
 Stearinsäure-äthylester 621.
 — — Gitterkonstante 618.
 — — Umesterung mit Glycerin 720.
 — — amyloester 720.
 — — anhydrid 621, 681.
 Stearinsäureester von Kohlenhydraten 682.
 Stearinsäure-methylester 621.
 Stearo-dibutyryn 722.
 — -diolein 646, 805.
 — -dipalmitin 646, 805.
 Stearolacton 832.
 — Bedeutung für die Selbstentzündlichkeit 897.
 Stearolsäure 625, 628.
 — Bromierung 766.
 — Hydrierzahl 779.
 — Rhodanzahl 775.
 Stearo-palmito-olein 646.
 Stechapfelsamenöl (Daturaöl) 794.
 Steinkohle, Entstehung 552.
 Steinkohlengasbenzin 501.
 Steinkohlenschmieröle 340, 358, 359, 581, 582.
 — Oberflächenspannung 39.
 Steinkohlenteer 552f.
 — Analyse 562f.
 — Bestimmung in Mischungen mit Naturasphalt 454.
 — Destillationsprobe 564.
 — freier Kohlenstoff 555, 563.
 — Fertigfabrikate 572f.
 — Gewinnung 553.

- Steinkohlenteer, physiologische Eigenschaften 562.
 — Spez. Gew. 554.
 — — — Bestimmung 562.
 — Teersorten 553, 555, 557f.
 — Verarbeitung 555, 556.
 — Viskosität 553, 554.
 — Wassergehalt 557, 558, 563.
 — Zusammensetzung 554, 555, 557, 558, 559, 560, 561.
 — Zwischenprodukte 564f.
 Steinkohlenteerbenzin 561.
 Steinkohlenteeröle 565f.
 — Anthracenbestimmung 564, 568.
 — Anthracenöl 564, 568f.
 — Basengehalt, Bestimmung 565.
 — Carbazolbestimmung 569, 570.
 — Carbolöl 566, 567.
 — Carbonsäurebestimmung 567.
 — Heizöle 252, 350, 581.
 — hydrierte 577f.
 — Leichtöl 564, 565.
 — — Siedegrenzen 564.
 — Methylanthracengehalt 571.
 — Nachweis in Mineral-schmierölen 329, 340.
 — Naphthalinbestimmung 564, 566.
 — Naphthalinöl 566, 568.
 — Paraffinbestimmung 571.
 — Phenanthrenbestimmung 570.
 — Pyridinbasen-Bestimmung 565.
 — saure Öle, Bestimmung 565, 580, 582.
 — Schweröl 564, 567, 568.
 — Treiböle 254, 255.
 — — Selbstzündungs-kurve 71.
 — — Verdampfungs-wärme 192.
 Steinkohlenteerpech 571, 572.
 — Aschenbestimmung 120.
 — Bestimmung in Mischungen mit Natur-asphalt 454.
 Steinkohlenteerpech, Fluoreszenz im ultravioletten Licht 424.
 — Löslichkeit 572.
 — Schwefelgehalt 423.
 — Spez. Gew. 423, 571.
 — Sulfonierung 424, 454.
 — Unterscheidung von Erdöl-asphalt 423, 424.
 — — verschiedener Sorten 423.
 — Verkokungsrückstand 451.
 — — Bestimmung (Bochumer Probe) 572.
 — Zusammensetzung 572.
 Steinkohlen-Urteer 553, 559, 560, 561, 562.
 — Bildung 560.
 — Naphthalinengehalt 559, 561.
 — Spez. Gew. 554.
 — Unterscheidung von Hochtemperaturteer 561, 562.
 — Verhalten bei der Destillation 560, 561.
 Steinschlagasphalt 461.
 Stellin 190, 193.
 Stellwerksöl 350.
 Sterindigitonid 636, 637.
 Sterine 616, 633, 635f., 781, s. auch Cholesterin, Phytosterin.
 — Fällung mit Digitonin 635, 636, 731.
 — Veränderung beim Eindicken 638, 927.
 — — bei der Fethärtung 827.
 Stickstoff, in Braunkohle, Bestimmung 533.
 Stickstoffverbindungen in Erdöl 129, 136, 141.
 — s. auch Basen.
 Stiepselsche Schaumzahl 888.
 Stigmasterin 636.
 Stilben 516.
 Stillingiatalg (Chinesischer Talg) 714, 786.
 Stockpunkt 46f., s. auch Erstarrungspunkt von Ölen.
 Stokes 9.
 Stokessche Fallformel 15.
 Stopfbuchsenpackung 380.
 Storch-Liebermannsche Reaktion (Harzöl) 338.
 — Morawskische Reaktion (Harz) 330, 922, 924.
 Straight-run-Benzin 177.
 — — — Gemisch-Heizwert 180.
 — — — Kompressionsfestigkeit 181.
 — — — Unterscheidung von Crackbenzin 221.
 — — — Zusammensetzung 178.
 Straßenbau-Bitumenemulsionen 445, 464f.
 Straßenbaumaterialien, asphalt- oder teerhaltige, technische Prüfungen 455f.
 — deutsche Normen 459f.
 Straßenöle 284.
 Straßenteer 584.
 — freier Kohlenstoff, Bestimmung 563.
 — Mischung mit Asphalt-bitumen 445, 454.
 Straßenteer-Konsistometer 585.
 Streckbarkeit 415, s. auch Duktilität.
 Streckseifen 857.
 Strohzellstoffteer 597, 598.
 Strukturviscosität von Fetten 754.
 — von Leinölstandöl 665.
 Strutto 804.
 Stufwachs 468.
 Styrol 508, 511, 512, 585, 586.
 Submikronen in Seifenlösungen 860.
 Sub-Standardkraftstoffe 223.
 Succinoabietinolsäure 923.
 Succinoresen 923.
 Sud-Knochenfett 696.
 Sugna 952.
 Suintine 952.
 Sulfat, Bestimmung in Türkischrotöl 906.
 Sulfatterpentinöl 601, 607, 610.
 Sulfatzahl von Mineralölen 335.
 Sulfide, Nachweis und Bestimmung in Benzin 218.
 — — — in Glycerin 849.
 Sulfite in Glycerin 849.
 — in Speisefetten 814.
 Sulfitepchlösungen als Bohrerölersatz 402.
 Sulfitterpentinöl 601, 610.

- Sulfitzellstofflauge als Emulgator in Asphalt-emulsionen 465.
 Sulfonierte Öle 900f., s. auch Türkischrotöl.
 — in Asphalt-emulsionen 465.
 — in Lederfetten (Fettlickern) 930, 933.
 — in Seifen 854.
 Sulfosäuren von der Erdölraffination 432, 433.
 Sulfuröl (Olivenöl) 693, 694, 725, 791.
 — Farbe 749.
 — Harzstoffe 859.
 — in Seifen 859, 873.
 Sumachbeerenwachs, Sumachwachs 632, s. auch Japanwachs.
 Sumatrapalmfett 695.
 Superfine white Petroleum 234.
 Superlawachs 469, 477, 479.
 Suprasterine 678.
 Sylvestren 600, 601.
 Synärese von Ölfilmen 662.
 Synce rawachs 469, 477.
 Syntholbenzin 514.
 Syphilisbacillen fett 690.
 Szerelmey 975.
 Tachysterin 678.
 Tafelöle 812, 819.
 Tafelschmiere 930.
 Tag closed tester 57, 60, 61.
 Talg 616, 621, 646, 691, 714, 802, 818, 832, s. auch Hammeltalg, Hirschtalg, Rindertalg, Speisetalg.
 — in Bienenwachs 954, 955, 956.
 — in Ceresin 480.
 — Chinesischer 786, 829.
 — gehärtete Fette in, Nachweis 829.
 — gehärteter, Wasserbindungsvermögen 826.
 — Gewinnung 696.
 — Hüblsche Kennzahlen 954.
 — Jodzahl der festen Säuren 701.
 — in der Keramik 974.
 — als Lederfett 930, 933.
 — Nachweis in Schweinefett 741.
 Talg, pharmazeutische Verwendung 940.
 — in Seifen 855f., 872.
 — Spez. Gew., Korrektion 744.
 — Verwendung 696, 811, 812, 829, 855, 856, 857, 858, 930.
 — zollamtliche Unterscheidung von Schmalz und Kerzenstoffen 747, 748.
 Talgfettsäure-äthylester, Verdaulichkeit 687.
 Talgkernseife, Spinn-temperatur 889.
 Talgtiter 746f.
 Talkum in konsistenten Fetten 378, 380, 385, 390.
 — in Seifen 867, 884.
 Tallöl 145, 595.
 — sulfoniertes 901.
 Tankbodenwachs 305.
 Tannenteer 596, 597.
 Tannol 951.
 Taractogenos-Öl 790.
 Taractogensäure 791.
 Taririfett 627.
 Taririnsäure 626, 627, 683, 779.
 — Bromierung 766.
 — Spaltprodukte 705.
 Taririnsäure-jodid 941.
 Taupunkt von Benzin 197.
 — von Seifenlösungen 863.
 Tausz-Viscosimeter 37.
 Taylor-Linoleum 935.
 Teerbeton 461.
 Teerdachpappe 463, 582.
 Teere 481f., s. Animalischer Teer, Braunkohlenteer, Destillierter Teer, Holzteer, Präparierter Teer, Schiefer-teer, Steinkohlenteer, Torfteer, Zellstoffteer.
 Teeremulsionen 464f.
 Teerfarbstoffe in Fetten 736, 737, 814.
 Teerfettöle 340, 581.
 Teergoudron 462.
 Teerkrätze 562.
 Teermastix 462.
 Teeröl s. Braunkohlenteer-öle, Steinkohlenteeröle usw.
 — Benetzungswärme 324.
 Teerpappdächer, Klebe-masse für 582.
 Teersandasphalt 460.
 Teerzahl 268, 269.
 Teesaatöl 725, 792.
 Teilschmierung 315.
 Terpene in Braunkohlen-teer 526, 527.
 — in Holzteer 595.
 Terpenoide 602.
 Terpentin 599, 608.
 Terpentinersatz (Terpen-tinölersatz) 226, 227, 602, 603.
 Terpentinöl 599f., s. auch Balsamterpentinöl, Holzterpentinöl.
 — Abdampfrückstand 605, 609.
 — aromatische Kohlen-wasserstoffe, Bestim-mung 605.
 — Benzinkohlenwasser-stoffe, Bestimmung 604, 605.
 — in Bohrerwachs 285.
 — Brechungsexponent 608, 609, 610.
 — Korrektion 603.
 — Bromzahl 603, 610.
 — deutsches 601, 608.
 — Dispersion 603.
 — entcamphertes 602.
 — Ersatzstoffe 602, 603.
 — Nachweis 604f.
 — finnisches 601.
 — Flammpunkt 200.
 — gereinigtes (rektifizier-tes) 609.
 — Gewinnung 599.
 — Grenzflächenspannung gegen Wasser 43.
 — Harzessenz, Nachweis 607.
 — indisches 610.
 — Kienöl, Nachweis 606, 607.
 — in Lacken 921.
 — Lieferbedingungen (A.S.T.M.) 609.
 — — (D.A.B.) 609.
 — — (RAL) 608.
 — Löslichkeit in Alkohol 603, 608, 609.
 — in Essigsäure-an-hydrid 603.
 — in Petroläther 609.
 — Nachweis in Benzin 208, 604.
 — Optische Aktivität 599, 610.
 — Peroxydreaktion mit Jodkalium 208.

- Terpentinöl, polnisches 601.
 — regeneriertes 602.
 — russisches 601.
 — in Schuhcreme 933.
 — schwedisches 601.
 — in Seifen 886.
 — Selbstentzündlichkeit 67.
 — Siedegrenzen 608, 609, 610.
 — Spez. Gew. 608, 609, 610.
 — — Korrektur 603.
 — Unterscheidung von Balsam- und Holzterpentinöl 606, 607.
 — Untersuchung 603f.
 — Wertzahl nach Klinga 607.
 — zollamtliche Unterscheidung von „Patentterpentinöl“ 608.
 — Zusammensetzung 599, 600.
 Terpinen 511, 512.
 Terpeneol 602.
 Terpinopol 908.
 Terrana (Bleicherde) 396, 693, 977.
 Testalin 975.
 Testbenzin 179, 226, 603, 610.
 Tetraäthylblei 184, 215, 223, 224.
 Tetrabromstearinsäure 711, s. auch Linolsäure-tetrabromid.
 Tetrachloräthan (Acetylen-tetrachlorid) 610.
 — zur Wasserbestimmung 118.
 Tetrachlorkohlenstoff 610, 691.
 — in der chemischen Wäscherei 859.
 Tetradecan 132.
 Tetradecanaphthene 133.
 Tetradecansäure s. Myristinsäure.
 Tetradecensäure 626, 627, 807.
 Tetradecylalkohol 633, 953.
 Tetrahydro-naphthalin 578, s. auch Tetralin.
 Tetrakosan 132.
 Tetrakosanaphthen 134.
 Tetrakosanol 634, 781, 970.
 Tetrakosansäure Eigenschaften 620.
 Tetrakosansäure, Gitterkonstante 618.
 — Vorkommen 621, 622, 684, 733, 792, 793, 953.
 Tetrakosansäure-äthylester 618, 619, 621, 709.
 — -anhydrid 621.
 — -methylester 621.
 Tetralin, Eigenschaften 578, 610.
 — in Lacken 921.
 — Nachweis in Benzin 207, 208.
 — in Seifen 858, 886.
 — als Terpentinölersatz 603.
 Tetramethyl-äthylen 516.
 Tetramethylnaphthalin 525.
 Tetraoxy-abietinsäure 612.
 — -silvinsäure 612.
 Tetraoxystearinsäure 712, 781.
 Tetraphenyläthylen 507.
 Tetrapol 859, 901, 908.
 Texapon 908.
 Texas-Erdöl 73, 129, 130, 131, 136, 137, 139, 140, 141, 145, 291.
 — -Erdölaspalt 402.
 Textilolein s. Olein und Wollschmälzöle.
 Textilseifen 857f.
 Thalliumsälze zur Fettsäuretrennung 703.
 Therapeutinsäure 630.
 Thermometer, Fadenkorrektur 161.
 Thetameter 44.
 Thickened Oil 926.
 Thioketone in Schieferteer 545.
 Thionaphthen in Steinkohlenteer 554.
 Thiophen (Thiophenderivate) 504, 546, 548, 554, 564.
 — Abscheidung 505f.
 — Acetothienone 505, 506, 507.
 — Bestimmung in Benzol 576.
 — Dimrothsche Reaktion 576.
 — Farbenreaktionen 505.
 — Indopheninreaktion 576.
 — Laubenheimersche Reaktion 505, 548.
 — Quecksilberadditionsverbindungen 505, 576.
 Thiosulfat, in Glycerin 849.
 Thiotolol 504, 506, 507.
 Thymol 490.
 — Phenylurethan 491.
 Thymoxyessigsäure 493.
 Tieftemperaturteer s. Urteer.
 Tieftemperaturteerpech 423, 446.
 Tierisches Fett, Unterscheidung von pflanzlichem 730f.
 Tiglinsäure 626, 627, 766, 797.
 Tintometer nach Lovibond 233.
 Titer von Fetten (Titer-Test) 47, 746.
 Tochersche Reaktion bei Sesamin 640.
 Toiletteseifen 854, 855, 856.
 — freies Alkali in 878, 879.
 Toluol, in Braunkohlenteer 522, 558.
 — Brechungsexponent 190.
 — B.V.-Vorschriften 573.
 — in Erdöl 134.
 — in Handelsbenzol 574.
 — Kompressionsfestigkeit 222.
 Toluolwert 222.
 Ton, als Emulgator 465.
 — in Seifen 866, 871, 884.
 Tonrohrausgußmasse 462.
 Tonsil 693, 977.
 Tonwaschmittel 866.
 Topöl 398.
 Topped crude (oil) 250.
 Torbanit 544.
 Torf, Analyse 552.
 Torfkok 552.
 Torfparaffin 550, 551.
 Torfteer 549f.
 — Aufarbeitung 551, 552.
 — Eigenschaften 551.
 — Gewinnung 549, 550.
 — Zusammensetzung 551.
 Torfteerbenzin 550.
 Tortelli-Jaffe-Reaktion 739, 740.
 Tournanteöl 694.
 — Sulfonierung 901.
 Tovotefett 378.
 Trachylolsäure 924.
 Traktorschmieröle 352.
 Traktortreibstoff 196, 228, 231, 242.
 Tran 650, 691, 726, 735, 806, 808.

- Tran, Desodorierung 693, 694.
 — Färbung mit alkoholischer Lauge 122, 739.
 — Faktis aus 937.
 — Farbenreaktion mit Phosphorsäure 739.
 — Fluoreszenz 724.
 — gehärteter 678, 733, 811, 825, 826.
 — — Nachweis 827.
 — Gewinnung 696.
 — als Lederfett 929, 930, s. auch Dégras.
 — Nachweis, Dekabromidprobe 740.
 — — Jodchloridprobe 740.
 — — nach Tortelli und Jaffe 739, 740.
 — — mit Urannitrat 740.
 — oxydierter 932.
 — in Seifen 867, 868, 875, 876.
 — Steringehalt 637.
 — sulfonierter 901, 930.
 Tran geruch 693.
 Transsäuren, Oxydation 712.
 — Zerlegung 707.
 Transschmalz 825.
 Transformatorenöl 259f.
 — Alterungsneigung 268f.
 — Alterungsprüfung, amerikanische Methode 272.
 — — Asea-Methode 274.
 — — nach Baader 275f.
 — — deutsche Schiedsmethode 268, 269, 270.
 — — englische Methode 270, 271.
 — — nach Evers und Schmidt 277, 278.
 — — französische Methode (Weiß und Salomon) 273.
 — — italienische Methode 275.
 — — Schweizer Methode 272.
 — Anforderungen 264.
 — Antikatalysatoren 264.
 — chemische Zusammensetzung 278, 279.
 — Dielektrizitätskonstante 259.
 — Durchschlagsfestigkeit, amerikanische Methode 267.
 Transformatorenöl, Durchschlagsfestigkeit, deutsche Methode 265, 266.
 — — englische Methode 267.
 — — italienische Methode 267.
 — — Schweizer Methode 266, 267.
 — Edeleanu-Raffinate 259.
 — Leitfähigkeit 259.
 — Lieferbedingungen 260f.
 — Life-Test 272.
 — Schlamm bildung 264, 270f.
 — Schwefelgehalt 278.
 — Schwefelsäureprobe 278.
 — Sludge-Test 270, 271.
 — Spez. Wärme 73.
 — synthetische 262, 263.
 — Verdampfbarkeit 264, 328.
 — Verseifungszahl 277.
 — Vertheilungszahl 268f.
 — Wassergehalt 278.
 — Wasserlösungsvermögen 116.
 Transmissionsöl 352.
 Transparenten 857.
 Traubenkerne, Fettgehalt 723.
 Traubenkernöl 742, 744, 798, 935.
 — Acetylzahl 782.
 Traubenzucker in Glycerin 850.
 Traube-Stalagmometer 40.
 Treiböle 253f.
 — Asphaltgehalt 254.
 — Cetenzahl 258, 259.
 — Flammpunkt 71, 255, 256.
 — Heizwert 254, 255, 256.
 — Lieferbedingungen 255, 256.
 — Motorische Prüfung 259.
 — Octanzahl 259.
 — Schwefelgehalt 254.
 — Verkokungsrückstand 256f.
 — Wasserstoffgehalt, Bedeutung 254.
 — Zündöl 254.
 — Zündpunkt 68, 71, 258.
 — Zündverzögerung 69, 258.
 Treibriemenadhäsionsfett 380.
 Triacetin 743, 783, 841.
 Triäthanolamin aus Crackgasen 145.
 — als Emulgator in kosmetischen Präparaten 943.
 — in Seifen 857, 859.
 Triakontanol 781.
 Triakontansäure 618, 620, 623.
 — äthylester 618.
 — anhydrid 621.
 Triarachin 645.
 Tribromkresol 496.
 Tribromphenol 496, 589.
 Tribromphenolbrom 589.
 Tribromxylenol 496.
 Tributyrin 657, 686, 743, 756.
 Tricaprin 653, 657, 756.
 Tricaprylin 649, 653, 657.
 Trichloräthylbenzol 610, 691.
 — in Seifen 859.
 Tridecan 132.
 Tridecanaphthen 133.
 Tridecansäure 618, 620, 810.
 Trierucin 645, 687, 756.
 Triglyceride 641f.
 — einsäurige 645.
 — — Crismerzahlen 743.
 — — Synthese 720.
 — gemischtsäurige 646.
 — — Synthese 721, 722.
 — Molekulargewichte 756.
 — Umesterung 648, 649, 784.
 — Verseifungszahlen 756.
 — Viskosität als Reinheitskriterium 624.
 Trigononwachs 955.
 Trikonan 132.
 Trikonanaphthen 134.
 Trikonan-disäure 632.
 Trikonanol 634.
 Trikonansäure 618, 620.
 — äthylester 618, 621.
 — methylester 621.
 Trikresylphosphat als synthetisches Isolieröl 262.
 — als Weichmacher für Nitrocelluloselacke 918, 921.
 Trilaurin 624, 642, 645, 743, 756.
 Trilinolein 756.
 Trilinolenin 645.
 Trimellitsäure 613.
 Trimethyl-acetaldehyd 594.
 — äthylbenzol 508, 509, 511, 513, 517, 519, 520.

- Trimethyl-äthyl-methan 132, 529.
 — -benzol s. Mesitylen, Pseudocumol.
 Trimethylenglykol in Gärungsglycerin 836, 847.
 — — Nachweis 842, 850.
 Trimethyl-naphthalin 525.
 Trimyrustin 624, 642, 645, 743, 756.
 Triolein 645, 649, 656, 743, 756, 805.
 Trioxymethylen zur Kunstharzherstellung 590.
 Trioxypalmitinsäure 924.
 Trioxystearinsäure 781.
 Tripalmitin 642, 645, 649, 743, 756, 784.
 Tripetroselin 645.
 Triphenyl-methyl-glycerin-äther 722.
 Triphenylphosphat als synthetisches Isolieröl 262.
 Triricinolein 645, 756, 785.
 Triricinolsäure 631.
 Tristearin 657, 781.
 — Abscheidung aus Fetten 643.
 — Crismernzahl 743.
 — doppelter Schmelzpunkt 641, 642.
 — Eigenschaften 645.
 — Molekulargewicht 756.
 — Polymorphie 642.
 — Synthese 720.
 — Umesterung 648, 649.
 — Verdaulichkeit 687.
 — Verseifungszahl 756.
 Triton 690.
 Tritoxylglycerin 722.
 Tritylglycerin 722.
 Trivalerin 756.
 Trockenstoffe 909.
 — gefällte 909.
 — geschmolzene 909.
 Trocknendstoffgrundlagen 909, 922.
 Trocknen fester Öle 660f.
 Trocknung von Lacken 918, 919.
 Trocknungsprüfung für Firnis 910, 911.
 Trommelseifett 388.
 Tropfpunkt nach Ubbelohde 45, 46.
 Trübungsstoffe in Rohfetten 726.
 Trübungspunkt von Mineralölen 46, 53, 54.
 — von Schweineschmalz 818.
- Trübungspunkt von Seifen 858, 889.
 Truxen 572.
 Tsubakiöl 792.
 Tsuzuöl 627.
 Tsuzusäure 626, 627.
 Tuberkelbacillenwachs 619, 633, 681, 690, 952.
 Tuberkulostearinsäure 619, 953.
 Tucuma-Kernfett 786.
 Tucumanfrüchte, Fettgehalt 723.
 Tücherlinoxyn 934.
 Türkischrotöl 900f.
 — Acidität 908.
 — Alkalität 908.
 — Bittersalzbeständigkeit 904.
 — chemischer Charakter 902.
 — als Emulgator für Fettlicker 930.
 — Emulsionen mit Lösungsmitteln 901.
 — Ersatzstoffe 901.
 — Gesamtfettsäuregehalt 905.
 — Herstellung 901.
 — Kalkbeständigkeit 903, 904.
 — in der Kosmetik 943.
 — Löslichkeit 904.
 — Lösungsmittelgehalt 907.
 — Neutralfettgehalt 907.
 — nicht abspaltbarer Schwefel 905, 906.
 — organisch gebundene Schwefelsäure 906.
 — Probefärben 908.
 — Prüfung 904f.
 — Säurebeständigkeit 904.
 — SO₂-Gehalt 906.
 — Sulfatgehalt 906.
 — Sulfonierung, qualitative Prüfung 904.
 — Sulfonierungsgrad 907.
 — Sulfonsäuren 902.
 — Unverseifbares 907.
 — Verwendung 859, 900, 901.
 — Wassergehalt 905.
 Türkischrotölseifen 859.
 Türkonöl 901.
 Tukannüsse 786.
 Tumenol 547.
 Tunesisches Bienenwachs 955.
 Tungöl 800, s. auch Holzöl, chinesisches.
- Tunköl 974.
 Turbinenöl s. Dampfturbinenöl, Wasserturbinenöl.
 Turboviscosimeter 914.
 Turfol 551.
 Twisselmann-Extraktionsapparat 722.
 Twitchellsche Kalilauge 331.
 Twitchell-Spalter 830.
 — — zur Veresterung 720.
 — — Verfahren zur Fettsäuretrennung 701.
 — — zur Fettspaltung 830.
 — — Wässer, Glycerinegehalt 835.
 Tyrosin 485.
- Ubbelohde-Tropfpunktsapparat 45.
 — -Viscosimeter 16, 20.
 Uchuhubafett 690, 786.
 Überfettungsmittel 856.
 Uhrenöle 315, 344.
 Ulmensamenöl 621, 714.
 Umesterung von Fetten 648, 649, 771, 784.
 Umlaufschmierung 362.
 Undecan 132.
 Undecanaphthen 133.
 Undecansäure 620, 810.
 — -methylester 621.
 Undecylensäure 734, 763, 939.
 — -anhydrid 679.
 Ungesättigte Fettsäuren s. Fettsäuren, ungesättigte.
 — Kohlenwasserstoffe s. Kohlenwasserstoffe, ungesättigte.
 Union-Calorimeter 534.
 — -Colorimeter 320.
 Unterlaugen 855.
 — -Rohglycerin 837.
 Unverseifbare Stoffe, Nachweis in Fetten 113.
 — — natürliche, in Fetten und Wachsen 632f.
 — — quantitative Bestimmung neben verseifbaren, gravimetrisch 114, 115, 728, 900, 958, 964.
 — — — — — maßanalytisch 114.

- Unverseiftes Fett in Seifen 857, 873.
- U-Rohrverfahren zur Kälteprüfung, deutsches 51.
- — englisches 52, 53.
- — italienisches 52.
- Urteer s. Braunkohlenteer, Urteer, und Steinkohlenurteer.
- Vaccensäure 626, 627, 629.
- Vakuumdestillationszahl 763.
- Vakuumwechselvorlagen 156.
- Valentische Probe 209.
- Valeriansäure 620, 748.
- im Torf-Schwelwasser 552.
- (Iso-) 620.
- — natürliches Vorkommen 619, 807.
- Valeriansäure-äthylester 621.
- -anhydrid 621.
- -methylester 621.
- Valeur thermique 80.
- Vanadiumverbindungen in Erdöl 130.
- als Katalysatoren für Paraffinoxidation 697.
- Vanillin, Farbenreaktion mit Asphaltogensäuren 426.
- — mit Sesamöl 735.
- in Margarine 811.
- in Seifen 887.
- Vapor lock 183, 197.
- Varrentrappsches Verfahren zur Fettsäuretrennung 700.
- Vaselin 304f., s. auch Kunstvaselin, Naturvaselin.
- D.A.B.-Vorschriften 310.
- Fluorescenz 306, 310.
- Jodzahl 309.
- raffiniertes, Farbe 306.
- — Bestimmung 309.
- — Tropfpunkt 306, 308.
- rohes 305.
- Säuregehalt 310.
- Sauerstoffaufnahme 309.
- in Seifen 856.
- Vaselin, Verwendung 306, 307, 940, 943.
- Viscosität 308.
- Wärmeleitvermögen 78.
- zollantliche Behandlung 310.
- Vaselinbriketts 380.
- Vaselinöl, Eigenschaften 286, 287.
- Herstellung 286, 287.
- Prüfung 287.
- Verwendung 287, 943.
- Vaselinsalbe 310.
- Velocite-Öle 354.
- Venezuela-Erdöl 129, 141.
- -Erdölaspalte 405.
- Verbenon 600.
- Verbrennungswärme 78, 79.
- Bestimmung s. Heizwert, oberer.
- Verdampfungswärme 75f.
- Bestimmung 75, 76, 77.
- von Fettextraktionsmitteln 691.
- totale 75.
- verschiedener Kraftstoffe 180, 192.
- Verdunstungswaage 191.
- Verfilmen trocknender Öle 660.
- Vergasungsapparat nach Wernecke 245, 246, 247.
- Vergasungswert 245f.
- Vergilben von Paraffin 300.
- Vergüteöl 396f.
- Verhältniszahl 954f.
- Verharzungsprobe für Benzin 220, 221.
- für Schmieröl 331.
- Verkokungsindex 360.
- Verkokungsrückstand, Bestimmung, amerikanische Methode für Pech (fixed carbon) 417.
- — Bochumer Methode 572.
- — nach Conradson 257.
- — nach Finkener 257.
- — nach Muck 256.
- — Ramsbottom-Methode 375.
- (fixed carbon) von Pechen und Asphalten 451.
- Verley-Bölsing-Verfahren zur Hydroxylzahlbestimmung 785.
- Verseifbare Stoffe, Nachweis in unverseifbaren 113.
- — quantitative Bestimmung in Mischung mit unverseifbaren 114f.
- Verseifbares Gesamtfett 728.
- Verseifung von Fetten 647, 728, 730, 731.
- kalte 757.
- Verseifungsgeschwindigkeit 648.
- Verseifungsprobe 113.
- Verseifungszahl, Bestimmung bei dunklen Wachsen (Montanwachs) 972.
- — bei Fett-Mineralölmischungen 113.
- — bei hochschmelzenden Wachsen 955.
- — bei reinen Fetten 112.
- Definition 111.
- Verteerungszahl 268, 269, 366.
- Vertikalretortenteer 553, 554, 555, 557.
- -pech 423.
- Vigantol 678.
- Virola venezuelensis 645.
- Viscose, Nachweis 895.
- Viscosimeter nach Barbey (Ixometer) 34.
- nach Baume-Vigneron 16, 34.
- Eichflüssigkeiten für 984f.
- nach Engler 20f.
- — mit weitem Ausflußrohr 283.
- — mit Zehntelgefäß 24.
- nach Fischer-Kauschke 913, 914.
- nach Holde 25.
- für Kabelausgußmassen 283.
- Kugelfall- 14, 15, 37, 913.
- nach Lawaczek 36.
- Luftblasen- 913.
- nach Ostwald 15.
- nach Redwood 30, XI.
- Saybolt-Furol- 29.
- — Thermo- 229.
- — Universal- 29.
- für sehr dünne Flüssigkeiten 16, 229.

- Viscosimeter für sehr zähe Flüssigkeiten 283, 585, 913.
 — für Standöl 913, 914.
 — für Straßenteer 585.
 — nach Tausz 37.
 — technische 20f.
 — Turbo-Viscosimeter nach Wolff und Hoepke 914.
 — nach Ubbelohde mit „hängendem Niveau“ 20.
 — nach Ubbelohde-Holder (Doppelkugel-) 16f.
 — nach Vogel-Ossag 18.
 Viscosin 356.
 Viskosität 8f., s. auch Zähigkeit.
 — absolute Maßeinheiten 8, 9.
 — Bestimmung 14f., s. auch Viscosimeter.
 — Definition 8.
 — Druckabhängigkeit 12, 322.
 — von Eichflüssigkeiten 984, 985.
 — Einfluß der Konstitution 12, 322, 751.
 — einzelner Stoffe s. diese.
 — von Gemischen 12, 13, 14.
 — kinematische 9.
 — Poiseuillesches Gesetz 15.
 — technische Maßeinheiten 9.
 — — Beziehungen untereinander und zu den absoluten Maßeinheiten 24, 25, 27, 28, 30, 32, 33, 34, 35, 36.
 — Temperaturabhängigkeit 9, 10, 11, 12.
 Viskositäts-Dichte-Konstante 12.
 Viskositätsindex 11, 12, 322.
 Viskositätskurven 8, 9, 10, 11.
 — Steilheit 10.
 Vitamine 673f.
 — in Butter 676, 677.
 — in Margarine, künstliche Zusätze 677, 678.
 — Vitamin A 674.
 — — Konstitution 675.
 — — Nachweis 675, 676.
 — — Vorkommen 676.
 — Vitamin B 676.
 Vitamine, Vitamin B, Konstitution 676.
 — — Nachweis 676.
 — — Vorkommen 677.
 — Vitamin C 677.
 — Vitamin D 677.
 — — Konstitution 677.
 — — künstliche Herstellung 677, 678.
 — — Vorkommen 677.
 — Vitamin E 678.
 Vitellin 817.
 Vogel-Ossag-Viscosimeter 18f.
 Voltale 359, 372, 380.
 Vorverdünnte Öle (Isovis-öle) 373.
 Vulkanöle 343, 357.
 Wachholderteer 593, 597.
 Wachsalkohole 633, 634, s. auch Alkohole.
 — Oxydation nach Hell-Buisine 959.
 — in Seifen 873.
 — Trennung von Kohlenwasserstoffen 115, 958.
 Wachsbittumen der Braunkohle 481, 482, s. auch Montanwachs.
 Wachse s. auch Bienenwachs, Carnaubawachs, Insektenwachs, Montanwachs, Wollfett.
 — Alkohole s. Wachsalkohole.
 — Ausdehnungskoeffizient 745.
 — Bestandteile 617f.
 — chemischer Charakter 616, 946.
 — feste 948f.
 — Fettsäuren, Art 622, 623, 946, 951, 953, 961, 970.
 — flüssige 946, 947, 948.
 — Glycerinegehalt 947, 951, 953.
 — Hehnerzahl 758.
 — Hüblsche Kennzahlen 954.
 — Kennzahlen 946, 947, 950, 951, 952, 953.
 — Kohlenwasserstoffe 950, 951, 956, 958, 959.
 — Spez. Gew., Bestimmung 4, 6.
 — Verseifungszahlbestimmung 955, 963, 972.
 Wachs, Verwendung 285, 286, 541, 940, 942, 943, 949, 969, 974.
 Wäagegläschen nach Lunge 562.
 Wälzlagerfett 380, 388.
 Wärme, spezifische s. Spezifische Wärme.
 Wärmeleitvermögen 78, 397.
 Wärmeverdickung trocknender Öle 664f.
 Wagenfette 379, 388, 392, 582.
 Wagenöle s. Achsenöle.
 Walfschtran s. Waltran.
 Walkerde 977.
 Walkfett 858, 944.
 Walkseifen 858.
 Wallersche Jodzahl 768, 770.
 Walnuß, Fettgehalt 723.
 Walnußöl (Nußöl) 739, 743, 800.
 Walrat 621, 633, 714, 807, 946, 947, 952, 953.
 — Crismerzahl 743.
 — Hüblsche Kennzahlen 954.
 — kosmetische und pharmazeutische Verwendung 940, 943.
 — Oberflächenspannung 39.
 — Verhalten bei der Verseifungsprobe 114, 947.
 Walratöl 948, s. auch Spermacetiöl.
 Walton-Linoleum 934.
 — Linoxyn 936.
 Waltran 627, 631, 806, s. auch Tran.
 — gehärteter 825, 826.
 — Gewinnung 696.
 — Spez. Gew., Korrektion 744.
 — sulfonierter 901.
 — Verwendung 696.
 Waltranfettsäuren 807.
 Walzasphalt 445.
 Walzenfettbriketts 380, 390.
 Wärmgatsch 291.
 Waschbenzin 179, 202.
 Waschöl 483, 556.
 Waschtestapparat 889.
 Waschversuche 889.
 Wasser, absolute Zähigkeit 8, 984.
 — Bestimmung in Butter und Margarine 813.

- Wasser**, Bestimmung in Glycerin 847.
 — in Kraftstoffen 205, 206.
 — in Ölen 116f.
 — in Schweineschmalz 817, 818.
 — in Seifen 870.
 — Dichte 2.
 — Grenzflächenspannung gegen Öle 43.
 — Löslichkeit in Mineralölen 116.
 — zur Molekulargewichtsbestimmung, Konstanten 98.
 — Nachweis in Ölen 116, 278.
 — Oberflächenspannung 39.
 — Spez. Wärme 397.
 — Verdampfungswärme 77, 397.
 — Wärmeleitvermögen 78, 397.
Wasserbehälter, Anstrichmassen für 463.
Wasserdurchlässigkeit 456.
Wassergas, Explosionsgrenzen 201.
Wassergasteer 553, 554, 555, 558, 974.
Wasserglas als Emulgator in Asphaltemulsionen 445, 465.
 — in Seifen 855, 857, 867, 872, 877, 879.
 — Bestimmung 883.
Wasserlösliche Öle 398, 399, 901.
Wasserstoff, Explosionsgrenzen 201.
 — zur Fetthärtung 821, 822.
 — freier, Bestimmung 431.
 — Refraktionsäquivalent 87.
 — Verbrennungswärme 79.
 — Zündpunkt 201.
Wasserstoffperoxyd in Seifen 856.
Wasserturbinenöle 371.
Waste Oil 145.
Water white Petroleum 234.
Waterhousesche Probe 815.
Weber-Photometer 239.
Wecker-Verfahren 693, 720.
Weger-Kurve trocknender Öle 661.
Weichasphalt 164, 168.
Weichfette 688, 825.
Weichholzteer 593.
 — -pech 423.
Weichmacher in Nitrocelluloselacken 918, 921.
Weichparaffin 172, 288, 292, 293, 302, 311.
 — Bestimmung 301.
 — aus Hochofenteer 558.
 — in Kerzen 541, 542.
 — aus Schieferteer 544.
Weichpech 571, 582.
Weinwurmsche Probe 957, 958.
Weißer Faktis 937, 938, 939.
Weißgerberdegras 931.
Weißöl 264, 286.
Weißsenföhl 794.
Weizen, Phosphatidgehalt 668.
Weizenfett, Sitosterin-gehalt 636.
Weizenkeimöl, Vitamin-E-Gehalt 678.
Wehmanssche Reaktion 732.
Wertzahl von Terpentinöl 607.
Westphal-Mohrsche Waage 5.
Westrunit 284.
Wetterlampenbenzin 179.
Wicken, Phosphatidgehalt 668.
Wijsse Jodzahlmethode 765, 766, 768, 770, 771.
Wilson-Colorimeter 231, 234.
Winklersche Jodzahlmethode 767, 770, 772.
Winteröl, Cottonöl 695, 797.
 — Schmieröl 343, 350.
Witte-Pepton zum Formaldehyd-Nachweis 814.
Wolfbauer-Verfahren (Titer-Test) 747, 748.
Wolff-Hoepke-Viscosimeter 914.
Wollabfallfett 944.
Wollfett 622, 633, 636, 690, 952, 960f., s. auch Lanolin.
 — fremde Fette und Fettsäuren 964, 965.
 — in Fußbodenölen 285.
 — Gewinnung 960.
Wollfett, Hager-Salkowskische Reaktion 962.
 — Harznachweis 965.
 — als Lederfett 930, 933.
 — Liebermann-Burchard-sche Reaktion 962.
 — Lifschützsche Reaktion 963.
 — Nachweis durch Abscheidung der Lanocerinsäure 963.
 — Optische Aktivität 750.
 — pharmazeutische und kosmetische Verwendung 940, 942, 943.
 — in Rostschutzölen 377.
 — in Schmierfetten 380.
 — Untersuchung 962f.
 — Unverseifbares, Abscheidung 964.
 — — Zusammensetzung 961, 962.
 — Wasserbindungsvermögen 960, 961.
 — Zusammensetzung 961, 962.
Wollfettalkohole 961, 962, 964.
 — in Seifen 873, 876.
Wollfettdestillat, salbenartiges 966.
Wollfettoleine 115, 965, 966.
 — Mineralölgehalt 966.
 — als Wollschmälzöle 897.
Wollfettpech 380, 420, 421, 422.
Wollfettstearin 832, 966, 967.
Wollnythermometer 750.
Wollöle s. Wollschmälzöle.
Wollschmälzöle 896f.
 — Anforderungen 896.
 — Anwendung 896.
 — chemische Prüfungen 900.
 — Feuergefährlichkeit 897f.
Wollspicköle s. Wollschmälzöle.
Wollwachs s. Wollfett.
Wollwäscherei, Seifen für 858, 878.
Wurstfette 945.
Wurtzelit 442, 451.
Xanthogenreaktion 575.
Xanthophyll 640, 814.
Xerophthalmie, Gegenwirkung von Vitamin A 674.

- X-Wachs 281.
 Xylol, Brechungsexponent 190.
 — B.V.-Vorschriften 573.
 — in Erdöl 134.
 — in Handelsbenzol 574.
 — Nachweis in Braunkohlenteer 522.
 — Toluolwert 186, 222.
 Xylenole 490.
 — Arylglykolsäuren 492, 493.
 — Bromierung 496.
 — Phenylurethane 491.
 — Sulfosäuren 494, 495.

 Zähigkeit 8f., s. auch Viskosität.
 — absolute 8, 9.
 — dynamische 8.
 — kinematische 9.
 Zähigkeitsfaktor 24.
 Zahncremes 943.
 Zahnradfett 388.
 Zahnradglätte 380.
 Zahnradöl 348.
 Zeaxanthin 640.
 Zechenteer 553.
 Zehn-Prozent-Punkt 194, 198.
 Zehntelgefäß zum Engler-Viscosimeter 24.
 Zellstoffablauge als Bohrsatz 402.
 — zur Saponierungsgewinnung 892.
 Zellstoffteer 597, 598.
 Zementbeton, Einfluß von Ölen 976.

 Zentrifugalluftpumpenöl 345.
 Zentrifugalwasserpumpenöl 345.
 Zentrifuge zur Wasserbestimmung 118.
 Zentrifugenöl 357.
 Zentrifugenwachs 305.
 Ziehfett 390.
 Ziehmargarine 696.
 Zimtsäure, Halogenaddition 766.
 Zinkfett 380.
 Zinkoxyd zur Fettspaltung 647, 829.
 Zinksalze zur Fettsäuretrennung 707.
 Zinkweiß in konsistenten Fetten 379.
 Zirkonglycerinat 836.
 Zirkulationsschmierung 362.
 Zollamtliche Klassifizierung von Erdöl 146.
 — — von Fetten nach Titer 748.
 — — paraffinhaltiger Produkte 310, 311.
 — Vorschrift zur Erdöldestillation 163.
 — — zur Ölsäureuntersuchung 702.
 — — zur Paraffinbestimmung 170.
 — — zur Terpentinölungtersuchung 608.
 Zoomarinsäure 626, 627, 629, 807, 809.
 Zoosterine 635.
 Zucker in Glycerin 830.

 Zucker in Seifen 857, 885.
 — in Speisefetten 813, 817.
 Zuckerlösungen, als Schmiermittel 318.
 — Viskosität 985.
 Zuckerphosphatide 670.
 Zündöl 254.
 Zündpunkt 67f.
 — Abhängigkeit vom Druck 68, 327.
 — — von der Sauerstoffmenge 68, 70, 71.
 — Bedeutung für Dieselöle 68, 258.
 — — für Schmieröle 67, 328.
 — Bestimmung, amerikanische Methode 72.
 — — nach Jentzsch 69, 70, 71.
 — — nach Moore 69.
 — Beziehung zur chemischen Zusammensetzung 67.
 — — zum Flammpunkt 71, 327.
 — — zur Kompressionsfestigkeit 67, 68, 182.
 — oberer 70.
 — unterer 70.
 Zündungslücke 71.
 Zündverzug 69, 258.
 Zündwert 72.
 Zündwertprüfer 69f.
 Zugfestigkeit 459.
 Zwitterbasische Öle 138.
 Zylinderöl s. Dampfzylinderöl, Automobilmotoröl u. dgl.
 — -Naphthensäuren 434.

***Untersuchungsmethoden der Erdölindustrie** (Erdöl, Benzin, Paraffin, Schmieröl, Asphalt usw.). Von Dr. Hugo Burstin. Mit 86 Textabbildungen. XII, 300 Seiten. 1930. Gebunden RM 22.—

... In kurz gefaßter, klar verständlicher Weise werden, unter prinzipieller Beibehaltung der in dem Höldechen Standardwerk befolgten Gliederung des Stoffes die kontinentalen, zum Teil auch die neueren amerikanischen Arbeitmethoden und Apparaturen zur Untersuchung der Mineralöle beschrieben. Unter Berücksichtigung der Methoden auch für die nach den neuesten Verfahren aus dem Erdöl bzw. seinen Derivaten erhaltenen Produkte, wie Crackbenzine, Asphaltenulsionen usw., unterstützt durch reichhaltiges Quellen- und Bildmaterial, Tabellen, Diagramme und Lieferungsvorschriften verschiedener europäischer und außereuropäischer Länder. Das Buch läßt die volle Beherrschung des Gegenstandes durch den Autor erkennen, der als Leiter des Fabriklaboratoriums der großen und modern eingerichteten Raffinerie der „Galicia“ A.-G. in Drohobycz seine praktischen Erfahrungen in unmittelbarer, stetiger Berührung mit dem Fabrikbetrieb sammeln konnte... „Erdöl und Teer“

***Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung.** Von Professor Dr. Leo Gurwitsch, Baku. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 13 Abbildungen im Text und 4 Tafeln. VI, 399 Seiten. 1924. Gebunden RM 20.—

Berl-Lunge, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Herausgegeben von Prof. Ing.-Chem. Dr. phil. Ernst Berl, Darmstadt. Achte, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 5 Bänden.

***Erster Band.** Mit 583 in den Text gedruckten Abbildungen und 2 Tafeln. L, 1260 Seiten. 1931. Gebunden RM 98.—

Zweiter Band. 1. Teil: Mit 215 in den Text gedruckten Abbildungen und 3 Tafeln. LX, 878 Seiten. 1932. Gebunden RM 69.—

2. Teil: Mit 86 in den Text gedruckten Abbildungen. IV, 917 Seiten. 1932. Gebunden RM 69.—

Der Kauf des 1. Teiles des zweiten Bandes verpflichtet auch zur Abnahme des 2. Teiles.

Dritter Band. Mit 184 in den Text gedruckten Abbildungen. XLVIII, 1380 Seiten. 1932. Gebunden RM 98.—

Vierter Band. Mit 263 in den Text gedruckten Abbildungen. XXXIV, 1123 Seiten. 1933. Gebunden RM 84.—

Inhaltsübersicht: Gasfabrikation und Ammoniak. Von Dr. O. Pfeiffer, ehem. Direktor der Städt. Gas- und Wasserwerke Magdeburg. — Cyanverbindungen. Von Dr. W. Bertelsmann und Dr.-Ing. F. Schuster, Berlin. — Steinkohlenteer. Von Professor Dr. H. Mallison, Technische Hochschule Berlin-Charlottenburg. — Braunkohlenteer. Von Professor Dr. phil. Dr.-Ing. e. h. Ed. Graefe, Dresden. — Fette und Wachse. Von Professor Dr. Ad. Grün, Basel. — Mineralöle und verwandte Produkte (Erdöl, Benzin, Leuchtpetroleum, Gasöl, Isolieröle, Schmiermittel, Paraffin, Asphalt, Erdwachs). Von Geh.-Rat Professor Dr. D. Holde, Dr. W. Bleyberg und Dr. G. Meyerheim, Berlin. — Ätherische Öle. Von Professor Dr. E. Gildemeister, Goslar. — Tinte. Von Dr. H. von Haasy und Dr. F. Lohse, Dresden.

Der fünfte Band erscheint im Herbst 1933.

Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen. Von Dr. Hans Meyer, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität zu Prag. (Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, 2. Band.) Mit 11 Abbildungen. XII, 426 Seiten. 1933. RM 32.—; gebunden RM 35.—

***Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.** Von Dr. Hans Meyer, o. ö. Professor der Chemie an der Deutschen Universität zu Prag. Fünfte, umgearbeitete Auflage. (Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik, 1. Band.) Mit 180 Abbildungen im Text. XX, 709 Seiten. 1931. RM 48.—; gebunden RM 51.—

Elemente der Chemie-Ingenieur-Technik. Wissenschaftliche Grundlagen und Arbeitsvorgänge der chemisch-technologischen Apparaturen. Von Professor Walter L. Badger und Assistent Warren L. McCabe, Michigan. Berechtigte deutsche Übersetzung von Dipl.-Ing. K. Kutzner. Mit 304 Abbildungen im Text und auf einer Tafel. XVI, 489 Seiten. 1932. Gebunden RM 27.50

** Auf die Preise der vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher wird ein Nachlaß von 10% gewährt.*

***Analyse der Fette und Wachse** sowie der Erzeugnisse der Fettindustrie.

Von Professor Dr. Adolf Grün, Grenzach.

Erster Band. Methoden. Mit 77 Abbildungen. XII, 575 Seiten. 1925.

Gebunden RM 36.—

... Bei dem vorliegenden ersten Band einer Analyse der Fette und Wachse wird jeder Fettchemiker sich von Herzen freuen, wenn er ihn zur Hand nimmt. Hier hat wohl der bedeutendste unserer Fachgenossen alles das zusammengefaßt, was an Erfahrungen auf diesem Gebiete in vielen Jahren gesammelt hat. In der Einteilung hat der Verfasser sich an das übliche System gehalten und beschreibt neben einer kurzen Einleitung in das Fettgebiet die allgemeinen Methoden der Fett- und Wachsanalyse und die Untersuchung technischer Fette und Erzeugnisse von Fetten. Man erkennt auf jeder Seite des Werkes, daß hier eine Originalarbeit geschaffen worden ist, auf die man sich unter allen Umständen verlassen kann. ... Das Grünsche Buch wird ein notwendiger Bestand in der Bücherei jedes Laboratoriums sein, das sich mit der Untersuchung von Fetten und Ölen beschäftigt; wir möchten dasselbe deshalb an dieser Stelle noch ganz besonders warm empfehlen.

„Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze“

Zweiter Band. Systematik. Analysenergebnisse. Bibliographie der natürlichen Fette und Wachse. Unter Mitwirkung von Prof. Dr.

Adolf Grün, Grenzach, verfaßt von Dr. Wilhelm Halden, Graz. XV, 806 Seiten. 1929.

Gebunden RM 98.—

Ebenso vorbildlich wie die Anordnung des Tatsachenmaterials ist auch dessen Beschreibung, die, soweit als möglich, ausschließlich durch tabellarische Darstellung der Untersuchungsergebnisse erfolgt, wobei nicht nur die chemischen und physikalischen Kennzahlen, sondern auch die wichtigsten Eigenschaften in Tabellenform zusammengefaßt sind. Die Übersichtlichkeit wird dadurch ungemein gefördert. Jede Seite legt bereites Zeugnis ab von dem exakt wissenschaftlichen und streng kritischen Geist, der die Verfasser bei der Abfassung geleitet hat. Das Buch bringt dem Leser nicht allein eine außerordentliche Bereicherung seines Fachwissens, sondern es weckt auch wissenschaftliche Begeisterung für das darin behandelte Fachgebiet.

„Farben-Zeitung“

***Celluloseesterlacke.** Die Rohstoffe, ihre Eigenschaften und lacktechnischen Aufgaben; Prinzipien des Lackaufbaues und Beispiele für die Zusammensetzung; technische Hilfsmittel der Fabrikation. Von Dr. Calisto Bianchi.

Deutsche, völlig neubearbeitete Ausgabe von Dr. phil. Adolf Weihe. Mit 71 Textabbildungen. XII, 329 Seiten. 1931.

Gebunden RM 22.50

Chemische Technologie der Lösungsmittel. Von Dr. phil. Otto

Jordan, Mannheim. Mit 26 Abbildungen im Text. XIV, 322 Seiten. 1932.

Gebunden RM 26.50

Das Kasein. Chemie und technische Verwertung. Von Edwin Sutermeister.

Deutsche Bearbeitung von Dr. Ernst Brühl, Chemiker und öffentlich bestellter Wirtschaftsprüfer. Mit 40 Textabbildungen. VIII, 278 Seiten. 1932.

Gebunden RM 22.—

Die Hydrierung der Fette. Eine chemisch-technologische Studie. Von

Dr. H. Schönfeld, Berlin. Mit 36 Abbildungen. VI, 152 Seiten. 1932. RM 15.—

***Handbuch der Seifenfabrikation.** Von Dr. Walther Schrauth, a.o. Professor an der Universität Berlin. Sechste, verbesserte Auflage. Mit 183 Ab-

bildungen. IX, 771 Seiten. 1927.

Gebunden RM 39.—

***Die Krackverfahren** unter Anwendung von Druck (Druckwärmespaltung). Von Oberregierungsrat Dr. Erwin Sedlacek. Mit 179

Textabbildungen. IV, 402 Seiten. 1929.

Gebunden RM 45.—

Öl im Betrieb. Von Priv.-Doz. Dr.-Ing. K. Krekeler. (Werkstattbücher, Heft 48.)

Mit 39 Textabbildungen. 50 Seiten. 1932.

RM 2.—

* Auf die Preise der vor dem 1. Juli 1931 erschienenen Bücher wird ein Nachlaß von 10% gewährt.